

# ACID SULFATE SOILS

## PROCESSES AND ASSESSMENT

### Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Geowissenschaften

der Universität Bremen

vorgelegt von

Jens Gröger

Bremen, November 2010



Gutachter:

Prof. Dr. Horst D. Schulz

Prof. Dr. Tobias Mörz

Promotionskolloquium: 28. Januar 2011





# Contents

Summary .....	IX
Zusammenfassung.....	XII
1  Introduction.....	1
1.1 Occurrence and genesis of acid sulfate soils.....	1
1.2 Acid sulfate soils and their impacts in the North German lowlands .....	4
1.3 Processes in acid sulfate soils.....	6
1.3.1 Formation of iron sulfides .....	6
1.3.2 Sulfide Oxidation .....	8
1.3.2.1 Oxidation of pyrite by direct reaction with dissolved oxygen.....	9
1.3.2.2 Pyrite oxidation by ferric iron.....	10
1.3.2.3 Oxidation of iron monosulfides.....	12
1.3.3 Sulfur bearing oxidation products.....	13
1.3.3.1 Jarosite.....	13
1.3.3.2 Schwertmannite .....	14
1.4 Evolution of acid sulfate soils .....	15
1.4.1 Soil profile evolution .....	15
1.4.2 Export of acidity .....	16
2  Scope and objectives .....	18
3  Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium- Reducible Sulfur Distillation .....	21
4  Das Angriffspotential sulfatsaurer Böden in Norddeutschland – Der kombinierte Säure- und Sulfatangriff auf Beton.....	23
5  Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the Plain of Reeds, Vietnam.....	25
5.1 Introduction.....	27
5.2 Materials and methods .....	28
5.2.1 Geology and hydrology of the study area .....	28
5.2.2 Field work.....	29
5.2.3 Chemical analyses .....	30
5.2.4 Chemical equilibrium modeling.....	30
5.2.5 Core characteristics.....	30
5.2.5.1 Core THD .....	32
5.2.5.2 Core TLD .....	32
5.2.5.3 Core THT.....	32
5.3 Results and Discussion .....	33
5.3.1 Oxidation, acidification and leaching .....	33
5.3.2 Formation of authigenic enrichments and their controls .....	35
5.3.2.1 Enrichments of trace metals (at elevated pH levels) .....	35
5.3.2.2 Trace metal enrichments under acidic conditions in the vicinity of the redoxcline.....	37
5.3.2.2.1 Evidence for trace metal sulfide precipitation .....	38
5.3.2.2.2 Modeling of a sequential precipitation.....	40
5.3.2.3 Authigenic enrichments of Pb and As in the oxidized soil column .....	43
5.3.2.4 Reductive dissolution processes.....	45
5.3.3 Authigenic enrichments of REEs.....	47
5.3.3.1 Authigenic enrichments of REEs at elevated pH.....	47

5.3.3.2	Authigenic enrichments of REEs under acidic conditions .....	49
5.4	Conclusions.....	50
5.5	Acknowledgements .....	51
5.6	References.....	51
6	A guideline for the assessment of potential acid sulfate soils (PASS) affected by construction works in Northern Germany.....	57
6.1	Introduction.....	58
6.2	Assessment approach.....	59
6.3	Analytical methods and assessment.....	59
6.4	Current status and outlook .....	60
6.5	Acknowledgements .....	61
6.6	References.....	61
7	Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen .....	63
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	67
7.2	Darstellung der Problematik „Sulfatsaure Böden“ .....	68
7.3	Anwendungsbereich und Zweck.....	69
7.3.1	Anwendbarkeit .....	69
7.3.2	Allgemeine Hinweise .....	70
7.3.3	Art der Böden .....	70
7.3.3.1	Auftreten .....	70
7.3.3.2	Typische Erscheinungsformen.....	70
7.4	Vorerkundung / Kartenauswertung .....	71
7.5	Probenahme und Probenbehandlung /-lagerung.....	71
7.5.1	Obligatorische Messungen/Beschreibungen .....	71
7.5.2	Optionale Messungen.....	72
7.5.3	Probenanzahl und Beprobungsdichte .....	72
7.5.4	Art und Durchführung der Beprobung .....	73
7.6	Analytische Verfahren .....	74
7.7	Bewertung und Bewertungsgrundlagen.....	75
7.7.1	Säure-Base-Bilanzierung .....	75
7.7.2	Zusätzliche Bewertungskriterien und Gefahren .....	76
7.8	Vorschläge zum Bodenmanagement .....	77
7.8.1	Strategien zur Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs in potentiell sulfatsaure Böden .....	77
7.8.2	On-site Management von potentiell sulfatsauren Böden.....	77
7.8.3	Umlagerung von potentiell sulfatsauren Böden (off-site).....	78
7.9	Analytischer Anhang .....	80
7.9.1	Bestimmung des Säurebildungspotential (SBP <sub>CRS</sub> ) als chromreduzierbarer Schwefel (CRS) .....	80
7.9.1.1	Bestimmungsprinzip .....	80
7.9.1.2	Geräte und Reagenzien.....	80
7.9.1.2.1	Versuchsaufbau CRS-Destillationsanlage .....	81
7.9.1.2.2	Aufbau des Jones-Reduktors.....	82
7.9.1.2.3	Reagenzien .....	82
7.9.1.2.4	Herstellung der Lösungen .....	82
7.9.1.2.5	Probenvorbereitung.....	83
7.9.1.2.6	Durchführung .....	83
7.9.1.3	Quantifizierung: Iodometrische Bestimmung des chromreduzierbaren Schwefels.....	84

7.9.1.3.1	Reagenzien.....	84
7.9.1.3.2	Bestimmung des Titors der Jodlösung.....	84
7.9.1.3.3	Durchführung der Titration .....	85
7.9.1.4	Auswertung und Darstellung der Ergebnisse .....	85
7.9.2	Säureneutralisationskapazität, titrimetrisch (SNK <sub>T</sub> ).....	87
7.9.2.1	Batch-Verfahren (Diskontinuierliche Titration).....	87
7.9.2.1.1	Beschreibung und Prinzip .....	87
7.9.2.1.2	Geräte und Reagenzien .....	87
7.9.2.1.3	Probenvorbereitung .....	88
7.9.2.1.4	Durchführung .....	88
7.9.2.2	pH <sub>stat</sub> -Titration .....	89
7.9.2.2.1	Beschreibung und Prinzip .....	89
7.9.2.2.2	Geräte und Reagenzien .....	90
7.9.2.2.3	Probenvorbereitung .....	90
7.9.2.2.4	Durchführung .....	90
7.9.2.3	Auswertung und Darstellung der Ergebnisse .....	91
7.9.2.3.1	Berechnung der titrimetrischen Säureneutralisationskapazität (SNK <sub>T</sub> ) .....	91
7.9.2.3.2	Berechnung des Säurebildungspotentials durch Eisen(II) (SBP <sub>Fe</sub> ).....	91
7.9.2.3.3	Berechnung des Säurebildungspotentials durch Mangan(II) (SBP <sub>Mn</sub> )... ..	92
7.10	Literaturverzeichnis .....	93
7.11	Anhänge.....	95
8	Geofakten 24 - Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten..	101
9	Geofakten 25 - Handlungsempfehlungen zur Bewertung und zum Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten .....	111
10	Summary and conclusions.....	121
11	Outlook .....	125
12	Acknowledgements .....	127
13	References .....	129
14	Appendix.....	139



## Summary

The environmental and socioeconomic implications of acid sulfate soils are an issue of global concern. These soils occur mainly in coastal lowlands and contain large amounts of reduced inorganic sulfur compounds (RIS), mostly iron sulfides (e.g. pyrite ( $\text{FeS}_2$ )). The disturbance and aeration of these soils leads to the oxidation of these sulfides and the release of acidity. If the amount of acidity exceeds the acid neutralizing capacity of the soil, the pH decreases to values below 4. Thus, a potential acid sulfate soil becomes an actual acid sulfate soil. The acidification promotes the release of various (heavy) metals, restricts nutrient supply and corrodes steel and concrete structures. The released metals and acidity are exported in various forms to adjacent waterways, endangering aquatic life. Therefore, acid sulfate soils encompass a vast potential for environmental impacts and require a sound identification and management.

Recently, the North German lowlands have been a focus of acid sulfate soil disturbances. The lowlands are widely covered by deposits of Holocene age, often rich in pyrite. Most commonly, acid sulfate soils in Northern Germany occur in marshlands or in the form of pyrite bearing peats. The limited bearing capacity of these deposits makes the ground unsuitable for construction purposes. Thus, soil excavation and backfill procedures are often required to assure a sufficient bearing capacity for construction and large volumes of pyrite bearing soft soils and peats are disturbed and aerated. To avoid the unnecessary or accidental excavation and aeration of potential acid sulfate soils and the resulting adverse effects, reliable assessment procedures are required for construction works in the lowlands. These procedures need to account for the specific characteristics of acid sulfate soils in the coastal lowlands of Northern Germany. Currently, German regulations do not properly account for these characteristics and are especially not suitable for acid sulfate peat soils. Furthermore, recent regulations for the integrity assessment of concrete structures do not account for Holocene acid sulfate soils at all.

These challenges are addressed in the present thesis. The objectives include the development of methods for acid sulfate soil assessment, and the investigation of processes and chemical cycling in acid sulfate soils. The communication of the problem is another key factor. Often the lack of knowledge of occurrence and impacts by acid sulfate soils are triggers for incidents. The unifying primary objective is the establishment of a practical guideline for the assessment of acid sulfate soils.

The reliable **quantification of the acid producing potential (APP)** of potential acid sulfate soils is crucial for assessment strategies and particularly difficult for organic acid sulfate soils (e.g. peats). These comprise high amounts of organic sulfur compounds, which do not significantly contribute to the APP. Therefore, the APP should be quantified by the determination of chromium-reducible sulfur (CRS), which comprises only reduced inorganic sulfur compounds. These are the major acid

producing compounds in potential acid sulfate soils. Sulfates and organic sulfur compounds should not be recovered. In the presented modification of the CRS-method two problems were addressed occurring in previous CRS-procedures:

- (1) Inefficient recovery of elemental sulfur
- (2) Elevated backgrounds in the analysis of sulfates and organic sulfur compounds

Elemental sulfur is a relevant intermediate compound of sulfide oxidation, contributing to the APP in acid sulfate soil landscapes. Therefore, a reliable quantification is required for assessment. The reported recoveries of elemental sulfur in conventional CRS-procedures range widely. None achieves a complete recovery of elemental sulfur. CRS-procedures involving the use of additional solvents (e.g. dimethylformamide, DMF) achieve a better recovery although still not always a complete recovery. Further drawbacks of these methods are the high standard deviation and long reactions times for the analysis of elemental sulfur. The method presented in this thesis is the first CRS-method ever reported, achieving a complete recovery of elemental sulfur irrespective of its form. Furthermore, the introduction of a filtration step during the common processing steps significantly decreased the recoveries of sulfates and organic sulfur compounds. Thus, the selectivity of the method was significantly improved. These achievements are not only beneficial to acid sulfate soil studies but also to research in systems with high elemental sulfur content or low amounts of CRS in the presence of sulfates or organic sulfur compounds.

The **threats implied by acid sulfate soils** were amongst others published in a German journal for concrete engineering. While the distribution and threats of pyrite in pre-Holocene deposits are well established, the occurrence of high amounts of pyrite in Holocene deposits in Germany is not well investigated. The article provides an overview on the occurrence of Holocene potential acid sulfate materials in Northern Germany. The severe risks for the environment and the integrity of concrete structures are discussed and strategies for assessment are illustrated.

A critical issue in acid sulfate soil management is the export of acidity, (trace) metals and sulfate. Disposal concepts for acid sulfate soils need to account for these threats. **Process studies** are a valuable tool to understand the controls on metal mobility and export pathways and are therefore fundamental for the design of disposal options. In the context of this work, several process studies were conducted. One of these studies, which examines acid sulfate soils of the Vietnamese Mekong River Delta, is presented in this thesis. The focus of the study was put on the cycling of trace metals and rare earth elements (REE). Due to a pronounced seasonality, an intense redox cycling occurs in these soils. The pathways of trace metal sequestration were identified and validated with solid phase and pore water data as well as by thermodynamic modeling. Different pH and redox dependent controls, which induce a vertical separation of trace metal and REE enrichments within the soil profile, were identified. These results shed light on the processes governing the formation of distinct solid phase enrichments and the cycling of trace metals and REE in these soils.

The knowledge and insights gained in these and further studies and elements from other guidelines were compiled in a **practical guideline for the assessment of potential acid sulfate soils**. This guideline includes all aspects from pre-survey, sampling, analytical techniques, principles of assessment and suggestions for management and disposal options. Survey and sampling strategies and the analytical methods were adapted to the challenges in the North German lowlands, in particular the widespread occurrence of potential acid sulfate peat soils. The results and insights of this project were also implemented in two guidelines for the federal state of Lower Saxony. These were developed in a joint venture of the Geological Survey of Lower Saxony (LBEG), the Geological Survey of Bremen (GDfB) and the University of Bremen. In the first guideline (Geofakten 24) the acid sulfate soil risk map, recently developed by the LBEG, and the fundamentals of acid sulfate soil occurrence and threats are presented. The second guideline (Geofakten 25) covers the fields of assessment and disposal and illustrates refined and new disposal concepts. These three guidelines are the current reference for acid sulfate soil assessment in the federal states of Lower Saxony and Bremen.

## Zusammenfassung

Das Auftreten sulfatsaurer Böden und die damit verbundenen negativen Folgeerscheinungen stellen ein weltweites Problem dar. Diese Böden, die große Mengen an reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen enthalten (vor allem Eisensulfide, z.B. Pyrit), treten vor allem in Küstengebieten auf. Im Falle einer Störung und Belüftung des Schichtverbandes, setzt die Oxidation dieser Verbindungen ein, wobei Acidität freigesetzt wird. Wenn die Menge der freigesetzten Acidität die Säureneutralisationskapazität des Bodenmaterials überschreitet, sinkt der pH-Wert rasch unter pH 4 ab. Ein sogenannter „potentiell sulfatsaurer Boden“ entwickelt sich auf diese Weise zu einem „effektiv (oder aktuell) sulfatsauren Boden“. Durch diese Versauerung nimmt die Mobilität von (Schwer)metallen zu und die Nährstoffversorgung von Pflanzen wird limitiert. Die Versauerung birgt zudem eine Korrosionsgefahr für Bauwerke aus Stahl und Beton. Die freigesetzten Metalle und die Acidität können in angrenzende Gewässer gelangen und dort die aquatische Flora und Fauna negativ beeinträchtigen. Aus diesem Grund stellen sulfatsaure Böden ein hohes Gefährdungspotential für die Umwelt und Bauwerke in den beeinträchtigten Gebieten dar. Deshalb ist es erforderlich, zuverlässige Verfahren zur Identifizierung und Bewertung von sulfatsauren Böden zu entwickeln.

Das vermehrte Auftreten sulfatsaurer Böden oder Sedimente in holozänen Ablagerungen der norddeutschen Tiefebene führte in der jüngeren Vergangenheit immer wieder zu Zwischenfällen im Rahmen von Bauvorhaben. Hier treten diese Ablagerungen vor allem als Brackmarsch oder pyrithaltige Torfe auf. Bei Baumaßnahmen macht die geringe Tragfähigkeit dieser Böden häufig einen Aushub des Materials und die anschließende Rückverfüllung der Baugruben mit Sand erforderlich, um die benötigte Tragfähigkeit des Untergrunds zu gewährleisten. Bei diesen Maßnahmen werden häufig große Mengen pyrithaltigen Materials belüftet, die in der Folge versauern. Um die Belüftung solcher Ablagerungen und die daraus resultierenden negativen Folgen zu vermeiden, sind verlässliche Bewertungsgrundlagen und Analyseverfahren erforderlich. Diese Verfahren müssen an die lokalen Gegebenheiten in der norddeutschen Tiefebene angepasst sein. Hierbei müssen vor allem das weit verbreitete Auftreten potentiell sulfatsaurer Torfe und die damit einhergehenden chemisch-analytischen Probleme berücksichtigt werden müssen. Dies wird in existierenden Richtlinien nicht berücksichtigt. Auch im Bereich des Betonbaus finden diese holozänen sulfatsauren Böden zur Zeit keine Berücksichtigung, obwohl sie eine Gefahrenquelle für Bauwerke darstellen.

Diese Aspekte werden im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet. Die Zielsetzungen umfassen die Entwicklung von Methoden zur Bewertung sulfatsaurer Böden sowie Untersuchungen der chemischen Prozesse und Reaktionspfade in diesen Böden und die Darstellung der Problematik gegenüber Behörden, Firmen und der Öffentlichkeit. Vor allem die mangelnde Kenntnis der Problematik, führt immer



wieder zu Zwischenfällen. Diese Ansätze und Arbeiten sollen schließlich in einer Handlungsempfehlung zum Umgang mit sulfatsauren Böden zusammengefasst werden.

Die verlässliche Erfassung des Säurebildungspotentials von potentiell sulfatsauren Böden ist ein grundlegender Bestandteil der sicheren Bewertung von sulfatsauren Böden. Vor allem die **Quantifizierung des Säurebildungspotentials** potentiell sulfatsaurer Torfe stellt eine Herausforderung dar. Diese enthalten neben Sulfiden häufig große Mengen an organischen Schwefelverbindungen, die nicht maßgeblich zum Säurebildungspotential beitragen. Aus diesem Grund sollte die Quantifizierung als chromreduzierbarer Schwefel (CRS) erfolgen, da auf diese Weise nur reduzierte anorganische Schwefelverbindungen erfasst werden. Diese stellen das hauptsächliche Säurebildungspotential in sulfatsauren Böden dar. Sulfate und organische Schwefelverbindungen sollten nicht erfasst werden. Mit der hier vorgestellten Methode wurden zwei grundlegende Mängel von bisherigen CRS-Verfahren behoben:

- (1) Unvollständige Extraktion von elementarem Schwefel
- (2) Unerwünschte Extraktion von Sulfaten und organischen Schwefelverbindungen

Elementarer Schwefel ist in Gebieten, die durch sulfatsaure Böden geprägt sind, ein wichtiges säurebildendes Zwischenprodukt der Sulfidoxidation. Deshalb ist eine verlässliche Quantifizierung des elementaren Schwefels unerlässlich bei der Bewertung von sulfatsauren Böden. Die Wiederfindungsraten für elementaren Schwefel schwanken beträchtlich in konventionellen CRS-Verfahren, wobei kein Verfahren eine vollständige Erfassung des elementaren Schwefels erreicht. CRS-Verfahren, in denen zusätzliche Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid (DMF), eingesetzt werden, erreichen zwar eine bessere Wiederfindungsrate, jedoch auch keine vollständige Erfassung. Weitere Nachteile dieser Methode sind die auftretenden hohen Standardabweichungen und langen Reaktionszeiten für die Analyse von Proben, die elementaren Schwefel enthalten. Die hier vorgestellte Methode erreicht eine vollständige Erfassung elementaren Schwefels in vielerlei Form. Außerdem wurde durch einen neuen Filtrationsschritt die unerwünschte Erfassung von Sulfaten und organischen Schwefelverbindungen signifikant verringert, was eine verbesserte Selektivität des Verfahrens zur Folge hat. Diese Verbesserungen sind nicht nur für die Analyse sulfatsaurer Böden von Vorteil, sondern auch in vielen anderen Arbeitsfeldern, in denen hohe Gehalte an elementarem Schwefel oder geringe CRS-Gehalte in Gegenwart von Sulfaten oder organischen Schwefelverbindungen auftreten.

Die **Gefahren, die von sulfatsauren Böden ausgehen** wurden unter anderem in einem Artikel für eine deutsche Zeitschrift für Betonbau dargestellt. Die Kenntnis über das Auftreten und die damit einhergehenden Probleme von prä-holozänen pyrithaltigen Ablagerungen sind weit verbreitet, jedoch ist Wissen um das Auftreten hoher Pyritgehalte in holozänen Ablagerungen in Deutschland kaum etabliert. In diesem Artikel wurden deshalb die Gefahren, die von holozänen sulfatsauren

Materialien in der norddeutschen Tiefebene ausgehen und deren Bedeutung für die Standsicherheit von Betonbauwerken dargestellt.

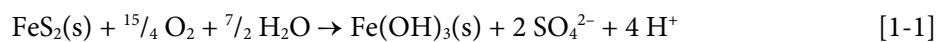
Ein wichtiger Aspekt bei der Bewertung und dem Management von sulfatsauren Böden ist der Austrag von (Schwer)metallen, Acidität und Sulfat. In Entsorgungsszenarien müssen diese Aspekte zwingend berücksichtigt werden. Aus diesem Grund sind **Prozessstudien** äußerst hilfreich um die limitierenden Faktoren der Schwermetallmobilität und Stoffaustragspfade zu eruieren. Dadurch sichern diese Studien die Konzeption von Entsorgungsszenarien ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Prozessstudien durchgeführt. Exemplarisch ist hier eine Studie aus dem vietnamesischen Teil des Mekong Deltas dargestellt. Das Hauptaugenmerk der Studie lag auf den Umsatzprozessen von Spurenelementen und den seltenen Erden (REE). Durch die ausgeprägte Saisonalität in diesem Gebiet, treten in diesen Böden ausgeprägte Redox-Kreisläufe auf. Die Prozesse und Reaktionspfade, die zur Immobilisierung von Spurenelementen führen, wurden identifiziert und anhand von Festphasen- und Porenwasserdaten sowie dem Einsatz thermodynamischer Modelle verifiziert. Hierbei wurden verschiedene pH- und Redox-abhängige Prozesse identifiziert, die zu einer vertikalen Auftrennung von Spurenelement- und REE-Anreicherungen in den Bodenprofilen führen. Diese Ergebnisse lieferten neue Einblicke in die Prozesse, die den Umsatz von Spurenelementen und REE in sulfatsauren Böden steuern.

Die aus diesen Untersuchungen gewonnen Erkenntnisse und einige Elemente aus existierenden Richtlinien wurden in der „Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen“ vereint. Dieser Leitfaden deckt die Aspekte Vorerkundung, Probenahme, analytische Verfahren und Hinweise zur Bewertung und Entsorgung von sulfatsauren Böden ab. Die Verfahren wurden speziell auf die Verhältnisse in Norddeutschland abgestimmt. Gerade das Auftreten potentiell sulfatsaurer Torfe wurde berücksichtigt. Die Erkenntnisse aus diesem Projekt wurden auch in weiteren Leitfäden aufgegriffen. Zwei praktische Leitfäden für das Land Niedersachsen wurden in einer Kooperation von LBEG (Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie), GDfB (Geologischer Dienst für Bremen) und der Universität Bremen erstellt. Im ersten Leitfaden (Geofakten 24) sind die grundlegenden Eigenschaften von sulfatsauren Böden und die relevanten Prozesse dargestellt. Zudem sind hier die Erläuterungen zu den jüngst vom LBEG erstellten Karten über die Verbreitung sulfatsaurer Böden („SSB50-Sulfatsaure Böden, Tiefenbereich 0–2 m“ und „SSB50T-Sulfatsaure Böden, Tiefenbereich ab 2 m“) zu finden. Die Karten sind online über den Kartenserver (NIBIS) des LBEG zugänglich. Der zweite Leitfaden (Geofakten 25) beinhaltet die Bewertung und das Management von sulfatsauren Böden. Hier werden zudem verbesserte und neue Entsorgungs-/Ablagerungsszenarien für sulfatsaure Böden dargestellt. Diese drei Leitfäden stellen die aktuelle Referenz für den Umgang mit sulfatsauren Böden in den Ländern Bremen und Niedersachsen dar.

# 1 | Introduction

---

Acid sulfate soils are an environmental and socioeconomic issue of global concern. The term ‘acid sulfate soil’ comprises a variety of substrates, substantially differing in chemistry, genesis and general appearance. During pedogenesis or diagenesis, large amounts of iron sulfides can be accumulated in sediments and soils. Upon aeration of the material, by means of drainage or excavation, these sulfides are oxidized and release acidity. This process is illustrated for the oxidation of pyrite (FeS<sub>2</sub>) in reaction [1-1] (Ahern et al., 2004; Hicks et al., 1999; Madsen et al., 1985; Nordstrom, 1982; van Breemen, 1993):

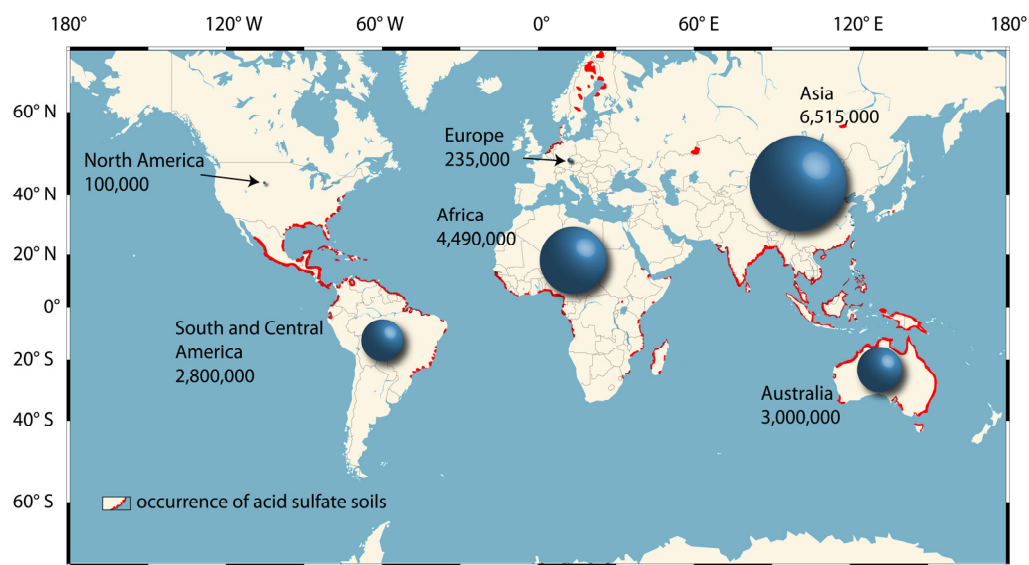


Acidity in this overall reaction results from the oxidation of sulfur and the hydrolysis of Fe(III). If the amount of acidity released by pyrite oxidation exceeds the acid neutralizing capacity of the substrate, the pH will drop sharply to values below pH 4. Thus, a ‘**potential acid sulfate soil**’ turns into an ‘**actual acid sulfate soil**’. The severe acidification promotes the release of (trace) metals within the soils and to adjacent waterways. This export of metals and acidity is a serious threat to agriculture, construction, ground and surface waters and biota (Åström and Åström, 1997; Åström and Björklund, 1995; Cook et al., 2000; Gröger et al., 2008; Sundström and Åström, 2006; Tin and Wilander, 1995; Wilson and Hyne, 1997).

## 1.1 Occurrence and genesis of acid sulfate soils

Acid sulfate soils occur mainly in lowlands, which are or were subject to periodical flooding with salt- and brackish water, and thus the majority is found in coastal regions (Fig. 1-1). These soils occur in nearly all climate zones, whereas they have their widest distribution in (sub)tropical settings in **SE-Asia** (e.g. Andriesse and Sukardi, 1990; Bos, 1990; Brinkman et al., 1993; Husson, 1998; Konsten and Sarwani, 1990; Minh et al., 1997; Moormann, 1963; Thomas and Varley, 1982). Other hotspots are the coasts of the **African continent** (e.g. Ahmed and Dent, 1997; Dent and Ahmed, 1995; Dent and Raiswell, 1982; Hart, 1959; Marius, 1982), **South and Central America** (e.g.

Brinkman and Pons, 1968) and **Australia** (e.g. Burton et al., 2006a; Burton et al., 2006c; Burton et al., 2008; Bush et al., 2004a; Cook et al., 2000; Hicks et al., 1999; Johnston et al., 2010; Powell and Martens, 2005; Sullivan and Bush, 2004). However, there are also vast areas covered by acid sulfate soils in regions with boreal and moderate climate, as for example in **the Netherlands** (Westerveld and van Holst, 1973), **Scandinavia** (Åström, 1998a; Åström, 1998b; Åström, 2001; Åström et al., 2007; Boman et al., 2008; Boman et al., 2010; Madsen and Jensen, 1988; Madsen et al., 1985; Öborn, 1989; Österholm and Åström, 2004; Sohlenius and Öborn, 2004), **North America** (e.g. Edelman and Staveren, 1958; Fanning et al., 2004; Orndorff and Lee Daniels, 2004) and **Germany** (e.g. Benzler, 1973; Fleischer, 1886; Giani and Strangmann, 1995; Gröger et al., 2008; Schäfer et al., 1987; Segeberg, 1936).



**Fig. 1-1:** Distribution of acid sulfate soils. Modified from Kawalec (1973), data added from Andriesse and van Meensvoort (2006), estimates for spatial extent of actual and potential acid sulfate soils in ha.

The typical settings of acid sulfate soils range from marsh landscapes (e.g. in Northern Germany) to mangrove deposits of tropical deltas (e.g. in the Mekong River Delta). Therefore, their forms are manifold. Most commonly they occur as clayey or silty sediments (e.g. Dent and Pons, 1995; Pons, 1973; Pons et al., 1982), often as peat (Dear et al., 2002; Gröger et al., 2008; Madsen and Jensen, 1988) or even as sands (Fleischer, 1886; Poelman, 1973). Recent estimates for the global extent of actual and potential acid sulfate soils range from 17 (Andriesse and van Mensvoort, 2006) to 24 Mio. ha (Ritsema et al., 2000). Acid sulfate soils may form anywhere where the fundamental criteria for pyrite formation are met. These basically include the presence of sulfate, non-refractory organic matter and an iron source (e.g. reducible iron(III) phases) (Pons et al., 1982; van Beers, 1962). Furthermore, reducing conditions (e.g. by waterlogging) need to prevail in order to promote sulfate reduction. Sulfate is used as terminal electron acceptor (TEA) for the oxidation of organic matter (OM) and is reduced to sulfide. This is subsequently precipitated with Fe(II) as iron sulfide (see chapter 1.3.1). In this manner, large quantities of iron sulfides can build up in soils and

sediments. Generally, three basic types of milieus for the formation of acid sulfate soils are distinguished (modified from Pons et al., 1982):

- (1) Saline and brackish tidal flats and tidal swamps/marshes
- (2) Bottoms of saline and brackish lagoons, seas and lakes
- (3) Inland valleys subject to influx of sulfate-rich water

**Saline and brackish tidal flats and tidal swamps/marshes** make up the majority of acid sulfate soils worldwide (Pons and Van Breemen, 1982). These types are found, in tropical deltas, such as the Mekong River Delta, in the marshes of the Northern German lowlands and in various other places. The pyrite rich sediments at the **bottom of saline and brackish lagoons, seas and lakes** are especially important in temperate and boreal climate zones (Pons and Van Breemen, 1982). An example are the sediments of the Littorina sea (nowadays Baltic sea) in Finland (Åström, 1998b; Åström and Björklund, 1995). The formation of these sediments was initiated during the early Holocene after the retreat of the glacial ice sheets, which covered Scandinavia. Due to postglacial isostatic uplift, these deposits are nowadays located well above the sea level. Sulfide rich deposits in **inland valleys** are rather rare since sulfate is the limiting factor in these settings (Pons and Van Breemen, 1982). These occurrences are known, for example, from sandy gley soils in the Netherlands (Poelman, 1973), the pyritic papyrus peats of Uganda (Chenery, 1954) and pyritic peat soils from Minnesota, USA (Rost, 1922) and Germany (Bömer, 1905).

Most acid sulfate soils are of Holocene age and were mostly formed during and after the early Holocene sea level rise, which induced the formation of thick and extensive pyritic sediments in many coastal plains of the world (Pons et al., 1982). After the sea level rise leveled off around 5000 yrs. BP, sediments with lower pyrite content accumulated in areas with large sedimentation rates and fast coastal accretion (Pons et al., 1982). Under lower sedimentation rates, highly pyritic peats could be deposited. The interplay of sedimentation, sea level rise and paleo-relief was a governing factor for acid sulfate soil formation during the Holocene. These factors controlled the extent and persistence of the intertidal zones and tidal creeks, which were essential for pyrite accumulation. In a general view, the formation of these soils is controlled by changes in sea level, sedimentation rate, paleo-relief, local tectonics, vegetation and the chemical limiting factors for the formation of sulfides as described above. This variety of controls has to be considered in detail to predict acid sulfate soil distribution.

Besides acid sulfate soils of Holocene age, they are also known from Pleistocene deposits (e.g. Brinkman and Pons, 1968). However, due to the illustrated governing processes, it has to be assumed that the formation of acid sulfate soils is a process, which likely took place in most post-glacial periods in earth history.

## 1.2 Acid sulfate soils and their impacts in the North German lowlands

The coastal lowlands of Northern Germany are widely covered by deposits of Holocene age. Potential and actual acid sulfate soils occur in various forms. Besides pyrite-bearing marsh soils, pyritic fen peats are a common soil type in the lowlands. In the 19<sup>th</sup> century, within the frame of intense peatland cultivation in Northern Germany, negative effects by acid sulfate soils started to be recognized at large scale. Two of the earliest reports on the damages caused by acid sulfate soils during melioration measurements in German peatlands are the works by Sprengel (1840) and Bertels (1842). Since the problem continuously grew in importance, several fundamental studies were conducted (e.g. Claeßen, 1895; Fleischer, 1886). Tacke (1898), for example, reported on planting experiments with oat and mustard on acid sulfate soils (here termed 'Maibolt') and non-acid sulfate soils (here termed 'Kuhlerde') and illustrated the adverse effects on plant growth (Fig.1-2).



**Fig. 1-2:** Effects of acid sulfate soils (here termed 'Maibolt') and non-acid sulfate soils (here termed 'Kuhlerde') on the growth of mustard ('Senf') and oat ('Hafer'). Modified from Tacke (1898).

In the following decades, numerous reports on impacts by acid sulfate soils on groundwater, crops and concrete structures in Germany were published (Bömer, 1904; Bömer, 1905; Grünhut, 1913; Lührig, 1907a; Lührig, 1907b; Schroedter, 1930; Segeberg, 1936; Segeberg, 1937). However, the phenomena associated with these soils in the German lowlands are not restricted to peatlands. A major share occurs in brackish marshlands, which were subject to periodical flooding. In particular, where

brackish deposits laterally or vertically grade into peats, high pyrite contents were often observed (Benzler, 1973; Dellwig et al., 2001; Dellwig et al., 1999; Feige and Leisen, 1973). Vast areas with potential acid sulfate soils in these marshlands have been oxidized by drainage for cultivation over decades and centuries.

A further issue that intensifies the conflicts arising from acid sulfate soils is the low bearing capacity of most of these materials, which is often insufficient for construction purposes. For highway or other construction operations, in many cases, the soil has to be excavated and the excavation pit needs to be backfilled with sand. In the 1980s the construction of the highway “BAB 27” from Bremen to Bremerhaven, for example, required the large-scale excavation and backfill of Holocene marsh and peat deposits. These materials were dumped in endiked spoil areas and drained for later cultivation. Since these spoils were rich in pyrite, a severe acidification of the drained materials occurred (Schäfer et al., 1987). Therefore, large-scale liming was required in order to assure adequate conditions for cultivation.

Until today, construction works in the lowlands of Northern Germany require soil excavation and backfill with sand to assure a sufficient bearing capacity for construction purposes. Thus, the disturbance of large volumes of pyrite rich materials remains a critical issue.

### 1.3 Processes in acid sulfate soils

Acid sulfate soils contain large amounts of reduced inorganic sulfur compounds (RIS), which comprise metal sulfides, aquatic sulfide species, elemental sulfur, polysulfides and others. The most important RIS species in acid sulfate soils is pyrite (Bloomfield, 1973; Hicks et al., 1999). However, also marcasite (Bush et al., 2004b) and iron monosulfides (Boman et al., 2010) have been reported to make up the major share of RIS in some acid sulfate soils. The oxidation of these sulfides can be initiated by either natural lowering of water table (groundwater, sea level), isostatic uplift (e.g. Boman et al., 2010) or by artificial drainage or excavation.

#### 1.3.1 Formation of iron sulfides

Bakewell (1815) was the first to establish the link between organic matter and the occurrence of pyrite. Somehow in his laboratory excrements of mice got into a vessel with an iron(II)-sulfate solution. After some time, Bakewell was amazed to find small crystals of pyrite in the excrements. As pointed out before, the components required for the formation of iron sulfides are sulfate, iron and organic matter. One of the driving processes is the dissimilatory sulfate reduction, where sulfate is used to oxidize organic matter and is itself reduced to sulfide (e.g. Berner, 1984):



Dissimilatory sulfate reduction is one of the major processes for organic matter mineralization in marine sediments and salt marshes (Howarth, 1984; Jørgensen, 1982). Moreover, studies by Rudd et al. (1986) and Urban et al. (1989) revealed that this process also plays a major role in freshwater marshes. The sulfide released from sulfate reduction reacts with Fe(II) originating from reduction of Fe(III) compounds to precipitate as iron monosulfide (FeS) from solution according to:

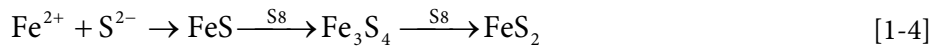


This form of presentation is especially chosen when providing solubility data, since the value of the second dissociation constant of  $\text{H}_2\text{S}$  ( $p_{\text{ks}2}$ ) is poorly known and the  $\text{S}^{2-}$  activity is insignificant in natural systems (e.g. Rickard and Morse, 2005). The initial precipitate of inorganic FeS-precipitation was found not to be amorphous, but to consist of nanoparticulate mackinawite with an average particle size of 2 nm (Wolthers, 2003). Besides mackinawite, several other iron mono- and disulfides occur in natural systems as for example greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), marcasite ( $\text{FeS}_2$ ).

Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) is the most common iron sulfide in natural systems. For its formation, several pathways have been proposed and discussed. For a long time it was assumed that solid iron monosulfide (FeS) was an essential precursor to pyrite formation. Earlier studies proposed a sequential pathway in which FeS reacts with elemental



sulfur or polysulfides via transitional phases (e.g. Greigite,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) to pyrite (Sweeney and Kaplan, 1973):



Recent studies have shown that phases as mackinawite and greigite are no essential precursors for pyrite formation (e.g. Butler et al., 2004; Luther, 1991; Rickard and Luther, 1997; Rickard and Morse, 2005; Theberge and Luther, 1997). Aqueous clusters of FeS ( $\text{FeS}_{\text{aq}}$ ) and dissolved species appear to be the base for pyrite formation (e.g. Luther, 1991; Rickard and Luther, 1997). However, minerals as mackinawite or greigite can be the source for these species. An overview on the possible pathways for pyrite formation and interaction of the various involved species is presented in Fig 1-3.

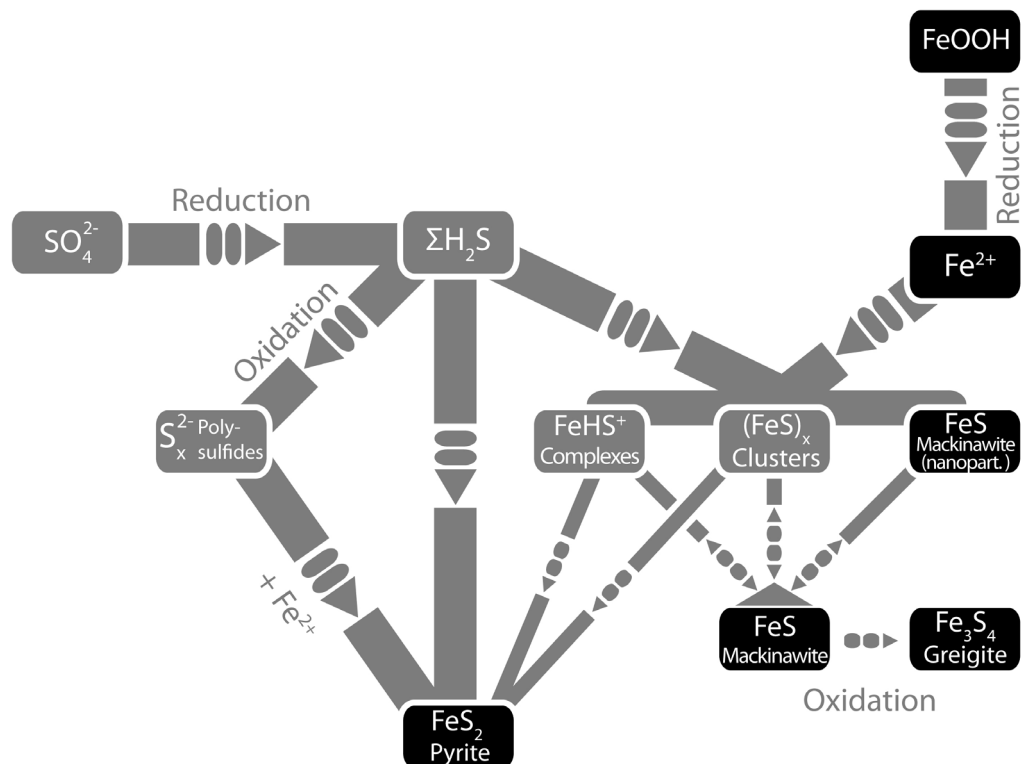
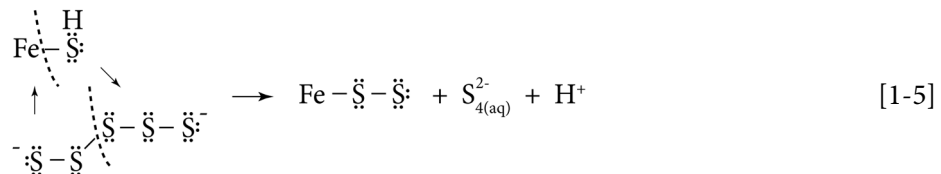


Fig. 1-3: Pathways for the formation of iron monosulfides and pyrite (modified from Luther, 1991; Rickard and Morse, 2005).

The major pathways for pyrite formation are the polysulfide pathway (e.g. Luther, 1991) and the  $\text{H}_2\text{S}$  pathway (e.g. Rickard and Luther, 1997). The polysulfide pathway proceeds by the reaction of  $\text{FeHS}^+$  and polysulfides (modified from Luther (1991)):



Sulfur in pyrite formed via this pathway should exclusively originate from the polysulfide source, which was verified by Butler et al. (2004). During pyrite synthesis experiments with  $^{34}\text{S}$ -labelled polysulfide and FeS, sulfur in the new formed pyrite

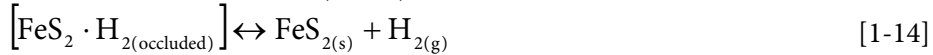
completely originated from polysulfide and not from FeS. While Luther proposed  $\text{FeSH}^+$ -complexes to be of major importance, Theberge und Luther (1997) showed that the key intermediate aqueous iron sulfide species is aqueous FeS ( $\text{FeS}_{\text{aq}}$ ).  $\text{FeS}_{\text{aq}}$  is generally present in the form of aqueous FeS clusters whose occurrence had first been reported by Buffle et al. (1988). The reaction with  $\text{FeS}_{\text{aq}}$  proceeds via an intermediate polysulfide complex ( $[\text{FeS} \rightarrow \text{S}_n]^{2-}$ ). The overall process can be described with the following set of reactions (Butler et al., 2004):



Besides the polysulfide pathway, the  $\text{H}_2\text{S}$ -pathway is of vital importance. In this reaction,  $\text{FeS}_{\text{aq}}$  reacts with  $\text{H}_2\text{S}$  according to:



Rickard and Luther (1997) showed that  $\text{H}_2\text{S}$  oxidizes  $\text{FeS}_{\text{aq}}$ . The electron transfer proceeds via an inner sphere surface complex, resulting in the formation of a disulfide. Unlike the polysulfide pathway, pyrite formed by the  $\text{H}_2\text{S}$ -mechanism also comprises FeS-sulfur. The isotopic studies of Butler et al. (2004) showed that sulfur in pyrite formed by the  $\text{H}_2\text{S}$ -mechanism was a 1:1 mixture of FeS- and  $\text{H}_2\text{S}$ -sulfur. For the  $\text{H}_2\text{S}$ -pathway, the overall process can be summarized with these reactions (Butler et al., 2004):

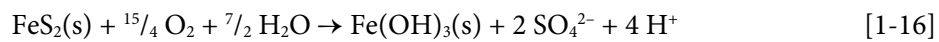


Despite all the progress made in recent years, the formation of pyrite and the processes involved are still a matter of debate. Recent comprehensive literature reviews on the formation and the role of iron sulfides in natural systems were published by Schoonen (2004), Rickard and Morse (2005) and Rickard and Luther (2007).

### 1.3.2 Sulfide Oxidation

By exposure of potential acid sulfate soils to ambient air, the oxidation of sulfides is initiated. In the following, the oxidation pathways of pyrite are illustrated, because pyrite is the most common RIS species in potential acid sulfate soils (Bloomfield, 1973; Hicks et al., 1999). The chemical and microbial processes during pyrite oxidation are complex. Since the transfer of 14 electron-moles is required to oxidize the sulfur of one

mole pyrite to Sulfate ( $\text{SO}_4$ ), it is kinetically impossible to conduct this transfer in a single step (Nordstrom, 1982). Therefore, a variety of pathways and intermediate reaction products, e.g. polysulfides, thionate and elemental sulfur (Baker and Banfield, 2003), are likely to occur. The overall general process is summarized in formula [1-16] which generates four mole  $\text{H}^+$  per mole of pyrite oxidized (Ahern et al., 2004; Hicks et al., 1999; Madsen et al., 1985; Nordstrom, 1982; van Breemen, 1993):



Acidity in this overall reaction results from oxidation of sulfur and hydrolysis of Fe(III). Figure 1-4 provides an overview on the processes involved in pyrite oxidation.

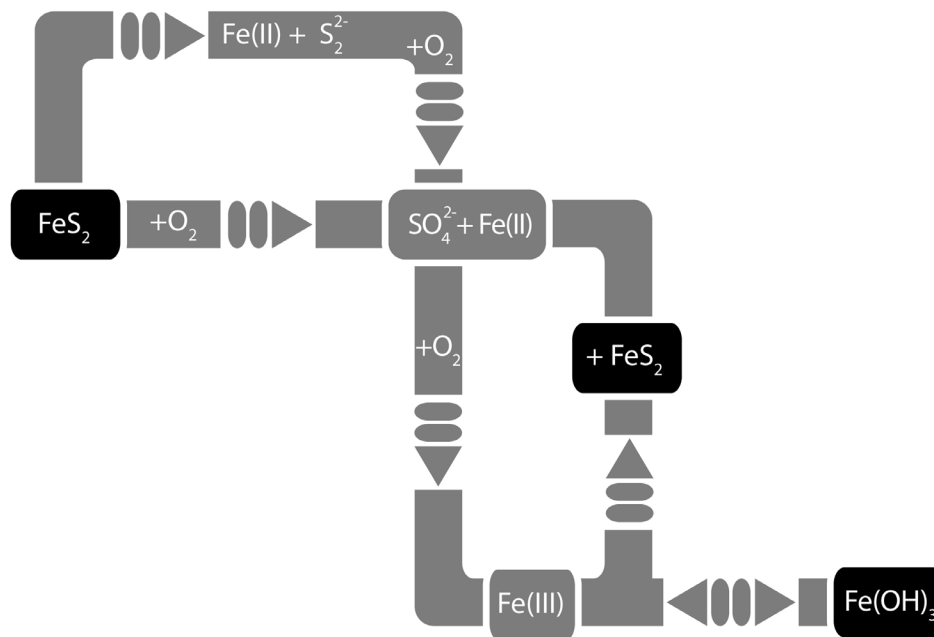


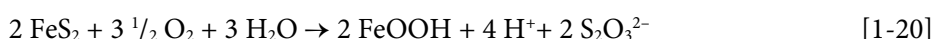
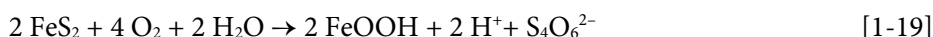
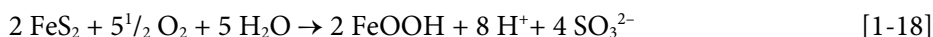
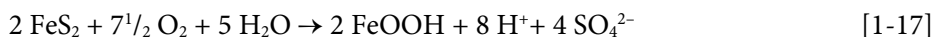
Fig.1-4: Reaction pathways during pyrite oxidation. Modified from Stumm and Morgan (1996) and Appelo and Postma (2005).

### 1.3.2.1 Oxidation of pyrite by direct reaction with dissolved oxygen

As already discussed by Luther (1987), kinetic data show that the direct reaction of  $\text{FeS}_2$  with oxygen appears to be slower than the oxidation with ferric iron (Moses et al., 1987; Nordstrom, 1982; Singer and Stumm, 1970). Luther (1987) proposed that these differences originate in the molecular orbital configurations and their energy states. He points out that ferric iron can bind chemically to the surface of pyrite for electron transfer, whereas  $\text{O}_2$  can only be adsorbed. However, the direct reaction between  $\text{FeS}_2$  and oxygen is a matter of discussion. Moses et al (1987) argued that “[...]molecular oxygen is an unlikely oxidizer of pyrite in aqueous solutions[...]”. However, Moses and Herman (1991) revise the assumption of Moses et al. (1987) and point out that their reported data is in better agreement with the existence of both pathways, the direct reaction mechanism with oxygen as illustrated by Luther (1987) and the oxidation with ferric iron. This is also in agreement with data published by Taylor et al. (1984a; 1984b). They show that a range of 23-100% of the oxygen in sulfate from pyrite oxidation originates from  $\text{H}_2\text{O}$ , depending on the investigated environment. This is

also supported by recent data of Heidel and Tichomirowa (in press), who investigated the abiotic oxidation of pyrite by  $O_2$  in acidic media. In their experiments,  $91 \pm 3\%$  of the oxygen in sulfate originating from pyrite oxidation was derived from  $H_2O$ .

During oxidation of pyrite by oxygen, several (intermediate) sulfur oxyanions can be formed. The formation of these compounds depends amongst others on the pH of the respective system (from Goldhaber, 1983):



Another common intermediate of pyrite oxidation is elemental sulfur. In natural systems elemental sulfur often occurs in the  $S_8$  form and can be oxidized to sulfate (Burton et al., 2006a):



The Fe(II) contained in pyrite is oxidized according to:



Ferric iron is only stable under strongly oxidizing and acidic conditions and readily hydrolyses, releasing  $H^+$  (Appelo and Postma, 2005):



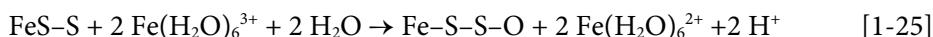
Reactions [1-22] and [1-23] belong to the most important processes regarding the export of acidity from acid sulfate soils.

### 1.3.2.2 Pyrite oxidation by ferric iron

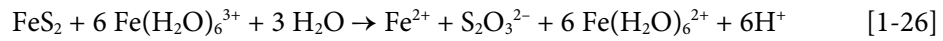
The most important process for pyrite oxidation is the oxidation of  $FeS_2$  by ferric iron. This reaction is much faster than the direct oxidation by dissolved oxygen (Moses et al., 1987; Nordstrom, 1982; Singer and Stumm, 1970). The overall reaction can be written as:



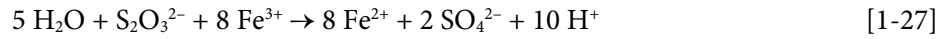
Luther (1987) proposed, that the hydrated Fe(III) ( $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ) adsorbs onto the pyrite surface after releasing a single  $H_2O$ -molecule. In a first step two electrons are transferred from the S-S-bond of pyrite via two adsorbed Fe(III)-ions. To maintain charge balance, oxygen is attached:



A further six Fe(III) are required to oxidize the sulfur to thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ):



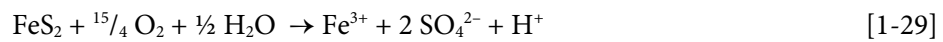
Thiosulfate is oxidized by Fe(III) via the formation of polythionates ( $\text{S}_n\text{O}_3^{2-}$ ) to sulfate:



The supply of Fe(III) is governed by the re-oxidation of Fe(II):



Equations [1-28], [1-26] and [1-27] can be combined to describe the overall process of pyrite oxidation by Fe(III):



This overall reaction does not reflect the processes actually taking place, but accounts for the generally observed Fe:SO<sub>4</sub>:H ratio of 1:2:1 in acidic drainage waters after pyrite oxidation (Kölling, 1990). The occurring processes can be more precisely described by the separate reactions listed above. At elevated pH, Fe(III) hydrolyses and releases further acidity, resulting in:



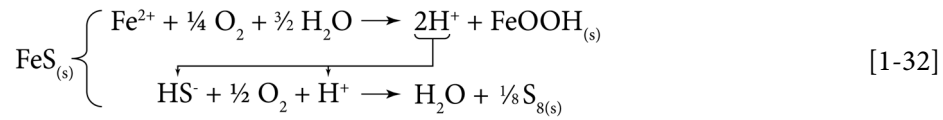
The reaction between Fe(III) and pyrite is fast. The rate limiting step is the supply of Fe(III) by re-oxidation of Fe(II) (Singer and Stumm, 1970):



The chemical oxidation of ferrous iron proceeds only slowly at low pH-values (Appelo and Postma, 2005). Moses und Herman (1991) showed that Fe(II)-oxidation is also the rate limiting step at circumneutral pH. This is due to Fe(II) being adsorbed to pyrite, blocking the attack by Fe(III). Therefore, the adsorbed Fe(II) has to be oxidized in situ by dissolved oxygen. At pH-values below 4, the oxidation of Fe(II) (reaction [1-31]) is mediated by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and the reaction is accelerated by several orders of magnitude (Singer and Stumm, 1970). *A. ferrooxidans* metabolism is inefficient and in order to accumulate 1 g of biomass, the organism needs to oxidize ca. 240 g Fe(II) (Pronk et al., 1990). However, *A. ferrooxidans* is highly adapted to acidic milieus. Despite its inefficient metabolism, this adaption and the lack of competitors make *A. ferrooxidans* a dominating organism in these extreme environments.

### 1.3.2.3 Oxidation of iron monosulfides

Besides pyrite oxidation, the oxidation of iron monosulfides can be a relevant source for acidity in acid sulfate soils and adjacent waters (Boman et al., 2008; Boman et al., 2010). Iron monosulfides are often found in sediments in drains or rivers in areas, where acid sulfate soils are drained (Bush et al., 2004a; Bush et al., 2004c; Smith, 2004; Smith and Melville, 2004). They appear in the form of so-called monosulfidic black oozes (MBOs). If these are re-suspended in the oxic water, e.g. during flood events, the FeS is oxidized and dissolved oxygen is quickly consumed (e.g. Bush et al., 2004a; Bush et al., 2004c). This can even promote to a complete consumption of oxygen in the water causing severe fish kills (Bush et al., 2004c). According to Burton et al. (2006a), the first step is the oxidation of Fe(II) to Fe(III) and S(-II) to S(0):



Re-suspension experiments with monosulfidic black oozes (MBOs) revealed that elemental sulfur ( $\text{S}^0$ ) formed as an intermediate.  $\text{S}^0$  was also shown to comprise up to 62% of total RIS in drain sediments associated with acid sulfate soils (Burton et al., 2006b). The elemental sulfur, which is formed after these initial steps, is further oxidized to sulfate:



The net-release of acidity is equal to pyrite, being 2 mole  $\text{H}^+$  per mole of sulfur. However, this is only valid in non-acidic media.

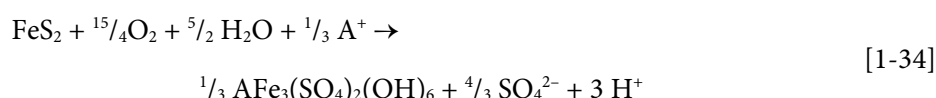
The sum of the acidity-release from sulfur oxidation is zero. 2  $\text{H}^+$  are consumed during oxidation from S(-II) to S(0) and 2  $\text{H}^+$  are released during oxidation of S(0) to S(6) (sulfate). The overall release of acidity originates from the hydrolysis of Fe(III). Therefore, the release of acidity from FeS-oxidation is limited by the solubility of the precipitating Fe(III)-(oxy)hydroxides and by the stability of Fe(III)-hydroxy-complexes, which buffer the pH, depending on the assumed precipitated phase and stability constants, around pH 2.5. In case of pyrite oxidation on the contrary, even negative pH-values are possible (e.g. Nordstrom et al., 2000), since the acidity-release is not only governed by the hydrolysis of Fe(III).

### 1.3.3 Sulfur bearing oxidation products

During pyrite oxidation, sulfur can be incorporated into sulfate compounds. The most important are jarosite and schwertmannite, but also Al-hydroxy-sulfates (e.g. jurbanite). Gypsum occurs mostly in the initial stage of acid sulfate soil formation and is dissolved later.

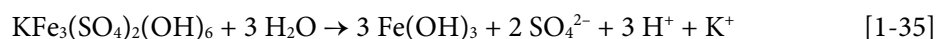
#### 1.3.3.1 Jarosite

Jarosite ( $\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , with the A-site being occupied by a cation) is typically observed in acid sulfate soils as pale straw yellow mottles and as fillings along root channels. It is formed under strongly oxidizing conditions and low pH (Dent, 1986) and is one of the most important products of pyrite oxidation in acidic media (van Breemen, 1973):



Jarosite occurs in a range of solid solutions. The A-site can be occupied by Na, K, Rb, Ag, Tl(I),  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{Pb(II)}$  or  $\frac{1}{2}\text{Hg(II)}$  (Dutrillac, 2004). Sulfate can be replaced by arsenate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Furthermore, various other trace metals can be incorporated (Dutrillac and Dinardo, 1983; Kolitsch and Pring, 2001; Smith et al., 2006a). Besides trace metals, rare earth elements (REE) can be incorporated likewise (e.g. Dutrillac, 2004), albeit to a low extent, whereas pure end members of REE-jarosites could not be synthesized to date (Dutrillac, 2004). Recent studies suggest that jarosite is also an important repository for trace metals and REE in acid sulfate soils (e.g. Welch et al., 2009; Welch et al., 2007). Due to the high variability in composition, the solubilities of jarosite-compounds vary considerably.

Jarosite is metastable and the dissolution proceeds slowly, releasing acidity from the hydrolysis of Fe(III) (Brown, 1971). This dissolution is shown below on the example of K-jarosite, since it is the most common type in acid sulfate soils (Dent, 1986):

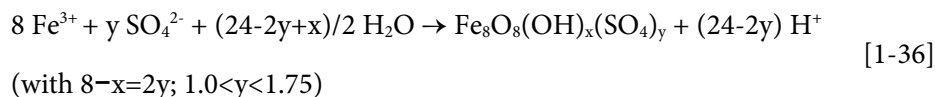


K-jarosite was shown to dissolve incongruently (Smith et al., 2006b). In dissolution experiments, K and  $\text{SO}_4$  were preferentially released compared to Fe. Smith et al. (2006b) proposed that this effect was not due to a loss of Fe as new formed Fe-oxyhydroxides but due to the high stability of the  $\text{FeO}_6$ -octahedra in the structure.

Since jarosite is capable of incorporating various ions in its structure, induced jarosite precipitation has been used to remove metals in industrial processing solutions (e.g. Fe) or for remediation purposes (e.g. Dutrillac and Jambor, 2000).

### 1.3.3.2 Schwertmannite

Schwertmannite was first described in acid mine drainage (AMD) scenarios by Bigham et al. (1990). It is a Fe-oxy-hydroxysulfate of varying composition and can be precipitated from acid sulfate solutions according to (Bigham et al., 1996; Blodau, 2006):



It is an efficient sink for arsenic (Acero et al., 2006; Burton et al., 2009) and other trace metals (Schroth and Parnell, 2005; Webster et al., 1998). For synthetic schwertmannite the adsorption edges for Cd, Cu, Pb and Zn are in the range of pH 4-7, depending on the adsorbed metal and concentration. Just like jarosite, schwertmannite is metastable too. Under oxic conditions, it is hydrolyzed and slowly transformed to goethite (Bigham et al., 1996):



The solubility data are still a matter of debate (Blodau, 2006; Majzlan et al., 2004). In dissolution experiments with synthetic schwertmannite, for example, Bigham et al. (1996) observed a non-stoichiometric release of sulfate and iron. In earlier works, Bigham et al. (1990) and later Webster et al. (1998) showed that a large fraction of schwertmannite-sulfate is specifically adsorbed to the mineral surface. Bigham et al. (1996) ascribed a stabilizing influence to this adsorbed sulfate. Therefore, they assumed that the aqueous solubility of schwertmannite can only be adequately described by a combination of solubility calculations and surface complexation modeling.

Recently, schwertmannite has also been identified in acid sulfate soil settings in coastal lowlands in Australia (Burton et al., 2006c; Burton et al., 2007; Sullivan and Bush, 2004). These studies illustrate its importance as intermediate compound in Fe-cycling in acidified wetlands and for acid sulfate soil remediation.

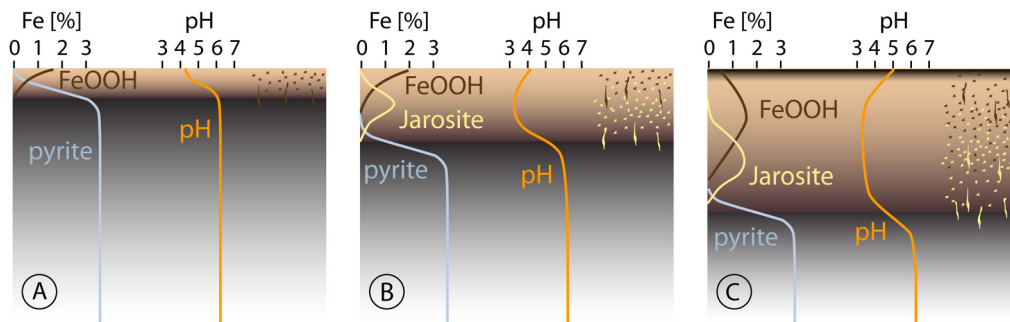


## 1.4 Evolution of acid sulfate soils

### 1.4.1 Soil profile evolution

The oxidation of pyrite bearing sediments initiates a pronounced soil profile evolution. A generalized chronosequence for the evolution of acid sulfate soils is shown in figure 1-5 (modified from van Breemen, 1982).

In the initial phase (**phase A**) of pyrite oxidation, a drop in pH occurs near the surface and the formation of brown mottles consisting of Fe-(oxy)hydroxides is observed. Ca and Mg are released from carbonates and ion exchange sites and sulfate from pyrite oxidation. Thus, in this initial phase, the formation of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) is likely to occur. Postma (1983) found pore waters in the oxidizing zone of pyritic swamp sediments to be saturated with respect to gypsum. Similar effects were observed in column experiments with pyrite bearing peats and brackish marsh soils from Northern Germany, even under acidic conditions (Gröger, unpublished data).



**Fig. 1-5:** Schematic chronosequence of the evolution of acid sulfate soils (modified from van Breemen, 1982).

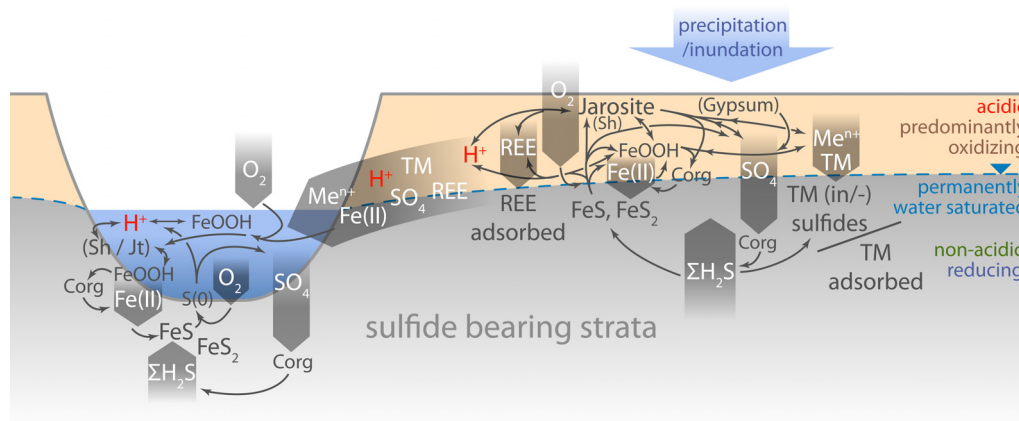
Furthermore, at low pH (<pH 4), Al-toxicity and acidity inhibit plant growth and promote the dieback of non-acid tolerant vegetation.

If the oxidation proceeds further (**phase B**), the pH will be sufficiently low to mobilize K and Na from the soil matrix and to keep Fe(III) in solution, thus, jarosite formation occurs. Especially along cracks, pores and root channels typical pale straw yellow mottles are observed. Under acidic conditions, trace metals are mobilized and leached from the oxidizing topsoil (e.g. Åström, 1998b), leading to high trace metal concentrations in the pore water. Unlike in the initial phase, Ca and  $\text{SO}_4$  concentrations in well-developed acid sulfate soils are often too low for gypsum formation (Gröger et al., submitted).

As the oxidation front penetrates deeper into the soil (**phase C**), the jarosite at shallow depth hydrolyses, forms Fe-(oxy)hydroxides and releases trace metals, acidity and sulfate. At the top of the sequence, the formation of a black organic A-horizon is induced by the re-establishment of a vegetative cover.

A simplified overview of the processes in acid sulfate soils and adjacent waterways is illustrated in figure 1-6. The various processes involved are too complex to be discussed here in detail. Therefore, a brief overview of the most important processes is provided in the following passage.

The acidic, oxidized parts of the soil column are depleted with respect to base cations and trace metals. These are leached from the topsoil and can be immobilized in the reduced subsoil or be exported to adjacent canals or rivers. Trace metals and rare earth elements can form enrichments in a transition zone between the oxidizing, acidic topsoil and the reduced subsoil (Åström, 1998b; Åström, 2001; Gröger et al., submitted). Fluctuations in ground water table or inundation induce changes in the redox state of the soil system. Thus, intense redox cycling occurs especially in tropical settings with a pronounced seasonality.



**Fig. 1-6:** Overview on the processes in acid sulfate soils. TM = trace metals, Me<sup>n+</sup> = metal ions, Sh = Schwertmannite, Jt = Jarosite (compiled from Blodau, 2006; Burton et al., 2007; Dent, 1986; Gröger et al., submitted).

These changes in the redox state control the mobility of various redox sensitive elements as, for instance, the sequestration and release of trace metals. This also implies environmental issues, like the reductive release of arsenic, which typically occurs after inundation of oxidized acid sulfate soils (Burton et al., 2008; Johnston et al., 2010). The reduction and dissolution of oxidation products like ferrihydrite, jarosite or schwertmannite (Burton et al., 2006c; Burton et al., 2008) release high amounts of Fe(II), sulfate, and trace metals (e.g. Welch et al., 2007). The formation and release of Fe(II) via these pathways is a vitally important process for the export of acidity.

#### 1.4.2 Export of acidity

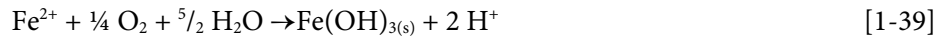
The export of acidity from the soils is a major threat in acid sulfate soil landscapes. Most common consequences are fish kills, corrosion on engineered structures and high metal contents of waters. According to the concept of acidity, it depends on the

chosen reference whether a constituent is acting as acid or base (Ulrich, 1991). In equation [1-38] the acidity of an aqueous system, as occurring in typical acid mine drainage scenarios, is presented with  $\text{HCO}_3^-$  as a reference (Blodau, 2006):

$$\begin{aligned} \text{Ac}_{(\text{HCO}_3^-)} = & 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 3[\text{Al}^{3+}] \\ & + 2[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] \\ & + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{S}^{2-}] - [\text{NH}_3] - [\text{OH}^-] - [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \end{aligned} \quad [1-38]$$

As illustrated in equation [1-38], acidity export can proceed via various pathways, whereas the direct export of  $\text{H}^+$  is the simplest way. Acidity can be flushed from the soils during rain events or slowly leak to the waters draining the area (see also fig. 1-6).

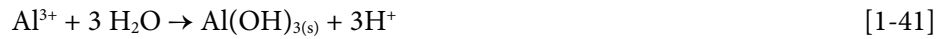
Another important pathway is the leaching of waters with high contents of reduced metal ions, which are readily hydrolyzed in their oxidized state. The most important in acid sulfate soils are iron, aluminium and manganese (Mn is not shown in equation [1-38]). Fe(II) in oxic drainage waters is oxidized and hydrolyzed according to:



Manganese shows a similar behaviour (e.g. Schöpke, 1999):



Under acidic conditions, additionally high amounts of  $\text{Al}^{3+}$  can be leached from the soils and hydrolyze and precipitate in drains at elevated pH:



The pH, established in this way, is controlled by equilibria between the different species in solution and the precipitating phases, e.g. ferrihydrite, aluminium hydroxide, manganese-(oxyhydr)oxides and schwertmannite, jarosite and jurbanite in acid sulfate systems. Therefore, the solubility of the precipitating phase, the activity of the relevant metals and the equilibrium constants of the aqueous metal (hydroxide) complexes govern the pH of a system controlled by these processes.

## 2 | Scope and objectives

---

Acid sulfate soils encompass a vast potential for environmental impacts and require a sound identification and management. Worldwide, potential acid sulfate soils are increasingly being disturbed during construction works and drainage for cultivation purposes in coastal areas. In the light of the worldwide increase in population and coastal areas being the focus of current settlement, the issue of acid sulfate soils continuously grows in importance.

Like many other areas worldwide, the coastal lowlands of Northern Germany recently have been a focus of threats by acid sulfate soil disturbances. The lowlands are widely covered by Holocene deposits, which are often rich in pyrite. Pyrite-bearing peats are a common soil type and many pyrite rich soils are virtually carbonate-free. The low bearing capacity of these deposits often requires soil excavation and backfill procedures to assure a sufficient bearing capacity for construction purposes. In this way, large volumes of pyrite bearing soft soils and peats are disturbed and aerated (sometimes  $>100,000 \text{ m}^3$  per construction site). In order to avoid the unnecessary excavation and aeration of potential acid sulfate soils, reliable assessment strategies are an essential tool required for construction works in the lowlands. These strategies and methods need to be designed to fit the specific characteristics of acid sulfate soils occurring in the coastal lowlands of Northern Germany. To date, German regulations and methods therein do not account for these characteristics (DIN 19684-9, 1977; Feige and Leisen, 1973) and are especially not suitable for organic acid sulfate soils (e.g. peat).

In order to address these challenges, the project 'Methodenentwicklung zur Beurteilung der Verwertungsfähigkeit von Bodenaushub (Auenlehme und Torf) im Land Bremen' ('Method development for the assessment of excavation residues (acid sulfate soils)') was initiated. The project was conducted as a cooperation of the University of Bremen and the Geological Survey of Bremen (GDfB). It was funded by the City of Bremen - Senator of Environment, Civil Engineering, Transportation and Europe (SUBVE) within the frame of the funding program "applied environmental research" (Angewandte Umweltforschung, AUF). This thesis is an outcome of the

project. The aims of this project comprise the development of methods and the fusion with gained insights from process studies in a guideline for the assessment of acid sulfate soils and can be divided into four main objectives.

### **Objective 1: Method development**

*[Development of improved methods for accurate acid sulfate soil assessment (see chapter 3)]*

To identify and assess the potential threats of acid sulfate soils, a reliable set of analytical methods is required to determine the acid producing potential (APP) by inorganic sulfides (e.g.  $\text{FeS}_2$ ) and the counteracting acid neutralizing capacity (ANC). Due to the widespread occurrence of potential acid sulfate peats in Northern Germany, the quantification of the APP cannot be obtained by oxidative methods, which are likely to recover sulfur from organic compounds. These organic sulfur compounds do not significantly contribute to the APP and should therefore not be accounted for. Therefore, the method of choice is chromium-reducible sulfur (CRS) which only recovers reduced inorganic sulfur (RIS). In order to improve the accuracy of acid sulfate soil assessment a modification of the chromium-reducible sulfur method should be developed.

### **Objective 2: Communicating the problem**

*[Presentation and communication of the problem to authorities and the public (see chapter 4)]*

Regarding acid sulfate soils and the threats arising from the improper handling of these soils, a lack of knowledge and awareness can be observed in Germany. Therefore, in recent years vast areas with acid sulfate soils have been disturbed without prior recognition of the involved threats. Even recent German regulations for integrity assessment of concrete structures do not account for pyrite-rich Holocene deposits as occurring in the North German lowlands (Breitenbücher et al., 2006; DIN 4030-1, 2008; DIN 4030-2, 2008). Therefore, communicating the severe risks originating in Holocene potential acid sulfate materials is crucial in order to prevent incidents instead of treating the effects.

### **Objective 3: Process studies**

*[Process studies in acid sulfate soils as analogue for acid sulfate soil evolution in upland disposal (see chapter 5)]*

The understanding of the processes in acid sulfate soils is crucial for the development of successful assessment strategies. Therefore, process studies in acid sulfate soils should be carried out to gain insights into the processes in acid sulfate soils. These can serve as analogue for disposal sites of pyritic material and the processes therein.

**Objective 4: Guidelines for analysis and assessment**

*[Transfer of knowledge to a guideline for ASS-assessment (see chapter 6, 7, 8, 9)]*

The gained knowledge from the prior studies and aspects from existing guidelines should be combined in regulations and sampling guidelines to enable a safe assessment of potential acid sulfate soils in the North German lowlands. These guidelines need to cover all fields, from pre-survey, sampling, analytical techniques to principles of assessment.

# 3 | Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium- Reducible Sulfur Distillation

---

Jens Gröger, Jennifer Franke, Kay Hamer  
and Horst D. Schulz

University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

Geostandards and Geoanalytical Research

Vol. 33(1), p. 17 – 27 (2009)

DOI: [10.1111/j.1751-908X.2009.00922.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2009.00922.x)

## Abstract

Chromium-reducible sulfur (CRS) distillations are intended to recover only reduced inorganic sulfur compounds (RIS) including elemental sulfur. However, the quantitative recovery of elemental sulfur is not ensured in common CRS-distillations. The new method presented here was designed to remedy this deficiency. An increase in ethanol concentration assured the quantitative recovery of elemental sulfur in various forms and, in addition, all other RIS-compounds were quantitatively recovered. Furthermore, the selectivity of the procedure was improved by an additional filtration step to eliminate zinc particles from the Cr(II)-solution. Thus, the recovery of sulfates and organic sulfur compounds was significantly decreased by a factor of up to 35, depending on the compound analysed. Exhaustive testing with a variety of pure phases, rock and soil samples demonstrated the precision and accuracy of the new method. The new protocol eliminated the constraints of previous procedures. The improved distillation efficiency for elemental sulfur ensured the quantitative recovery of all RIS-compounds in a single-step distillation.

The complete version of this article can be found in *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. 33(1), p. 17 – 27 (2009), [DOI: 10.1111/j.1751-908X.2009.00922.x].



# 4 | Das Angriffspotential sulfatsaurer Böden in Norddeutschland – Der kombinierte Säure- und Sulfatangriff auf Beton

---

Jens Gröger, Kay Hamer and Horst D. Schulz

University of Bremen, Department of Geosciences

Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany

Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

Beton und Stahlbetonbau

103 (2008), Heft 8

DOI: 10.1002/best.200800628

*English Title:*

The Potential for Chemical Attack by Acid Sulfate Soils in Northern Germany-

Combined Acid and Sulfate Attack on Concrete

## Abstract (de)

In Norddeutschland treten verbreitet Moor- und Marschböden mit hohen Pyritgehalten auf, die bei der Oxidation große Mengen an Säure und Sulfat freisetzen können. Diese relativ jungen Bildungen (< 10.000 Jahre) werden als potentiell sulfatsaure Böden bezeichnet. Diese Böden stellen ein bedeutendes Gefährdungspotential für Betonbauteile dar, die im Kontakt zu diesen Böden stehen und finden in bisherigen Regelungen nur wenig Beachtung. Die Verbreitung ist häufig fleckenhaft und nicht an Gesteinsformationen gebunden, was die Identifizierung und Kartierung dieser Böden erschwert. Die oft niedrige Säureneutralisationskapazität der Böden bei gleichzeitig hohen Pyritgehalten führt bei der Oxidation zu einem kombinierten Säure- und Sulfatangriff auf in den Boden eingebrachte Betonteile.

## Abstract (eng)

Some soil types in Northern Germany show remarkably high pyrite contents which can release huge quantities of acidity and sulfate during oxidation. These pyrite-rich peat and marsh soils were generally formed within the last 10.000 years and are often referred to as potential acid sulfate soils. These soils provide a significant risk potential for concrete structures in the ground and are often neglected in current regulations. The patchy occurrence and missing link to pyrite bearing rock types impedes identification and mapping. Upon oxidation the often very low acid neutralizing capacities accompanied by high pyrite contents lead to a combined acid and sulfate attack on potential concrete structures in the ground.

The complete version of this article can be found in *Beton und Stahlbetonbau*, 103 (2008), Heft 8, [DOI: 10.1002/best.200800628].

# 5 | Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the Plain of Reeds, Vietnam

---

Jens Gröger<sup>A</sup>, Ulrike Proske<sup>B,C</sup>, Till J.J. Hanebuth<sup>B,D</sup> and Kay Hamer<sup>A</sup>

<sup>A</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

<sup>B</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Sedimentology and Palaeoceanography Division, Germany

<sup>C</sup>now at: Archaeology & Natural History, Australian National University, Canberra

<sup>D</sup>now at: MARUM – Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, Germany

[submitted to Chemical Geology]

## Abstract

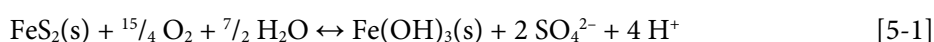
Trace metals and rare earth elements (REE) are subject to intensive chemical cycling in acid sulfate soils. The oxidation of pyrite bearing deposits and the subsequent acidification mobilizes a variety of trace metals and REE. In this study solid phase and pore water data of three cores from the Plain of Reeds in the Mekong River Delta, Vietnam, were analyzed. Distinct authigenic enrichments of trace metals and REE were observed in the solid phase of these cores. Thermodynamic modeling was employed to elucidate the controls on trace metal and REE mobility and the governing factors for the formation of these authigenic enrichments.

The formation of REE-enrichments in these settings is clearly controlled by pH and the availability of potent sorbents. Under suitable conditions trace metals such as e.g. zinc, nickel and cobalt are likely bound as trace metal monosulfides in the enrichment zones. The solid phase and pore water data and the results of a thermodynamic model suggest a possible sequential precipitation of trace metal sulfides. However, the incorporation of trace metals into iron sulfides cannot be ruled out. In the case of lead and arsenic, the formation of Pb-As-jarosite proved to be a further major sink.

These insights provide a better understanding of the controls and governing factors for trace metal and REE mobility in acid sulfate soils and will therefore help to assess impacts on soil and water.

## 5.1 Introduction

The Mekong River Delta in South Vietnam is one of the major Asian delta systems. Vast areas of the modern delta plain are characterized by acid sulfate soils. About 40% (1.6 million ha) of the soils in the Mekong River Delta are either severely acidic or will turn acidic upon aeration (Husson, 1998; Tri and van Mensvoort, 2004; Tuong, 1993). Acid sulfate soils generally develop from pyritic sediments. When pyrite bearing deposits are exposed to ambient air, e.g. by a decrease in regional sea level, by artificial drainage or excavation, pyrite is oxidized. During oxidation, acid is released (Madsen et al., 1985; Ritsema et al., 2000; van Breemen, 1973):



If the amount of acid released exceeds the acid neutralizing capacity of the soil, the pH drops sharply to values between 2 and 4 (e.g. Dent, 1986; Ritsema et al., 2000). This oxidation and acidification promotes the mobilization and leaching of various metals from the soil (Åström and Bjorklund, 1995; Åström and Spiro, 2000; Minh et al., 1997a).

Since the release and export of metals from acid sulfate soils can have severe impact on the environment, it is important to understand the processes involved in the intensive (trace) metal cycling in these soils. The cycling of trace metals and REE in these systems is governed either directly or indirectly by acidification, leaching and changes in the redox state. Therefore, a variety of sources and sinks have to be considered. The complex behavior of trace metals (Åström, 1998; Burton et al., 2008; Johnston et al., 2010; Sohlenius and Öborn, 2004; Welch et al., 2007) and rare earth elements (Åström, 2001; Åström and Corin, 2003; Welch et al., 2009) in acid sulfate soil settings has been the focus of several studies. Åström (1998) and Fanning et al. (1986) show that trace metals are leached from the oxidized topsoil and form authigenic enrichments in a transition zone between oxidized acidic topsoil and reduced non-acidic subsoil. Åström (2001) observed a similar behavior for lanthanum (La).

In this study, acid sulfate soil profiles from the Plain of Reeds (northeastern Mekong River Delta, Vietnam) were studied. The solid phase composition, pore water data and thermodynamic modeling were used to elucidate the governing factors for the distribution of trace metals and REE in these cores and to address the following questions:

1. Which source to sink mechanisms control the trace metal and REE mobility in this environment?
2. What are the controls on the development of authigenic solid phase enrichments of trace metals and REE?

3. Is it possible to discern the various governing factors for enrichments of trace metals and REE within the soil profiles?

Understanding the processes that govern the cycling of trace elements is essential for the assessment of risks posed by acid sulfate soils. This study of a highly variable system shall contribute to this understanding and provide insights for the assessment and management of acid sulfate soils.

## 5.2 Materials and methods

### 5.2.1 Geology and hydrology of the study area

The study area is located in the north-eastern part of the Vietnamese Mekong River Delta (Fig. 5-1-A). The modern delta body overlies a palaeolandscape of Pleistocene age (Brinkman et al., 1993; Dent and Pons, 1995; Nguyen, 1993). The onset of the delta development is dated into the mid-Holocene (Hori and Saito, 2007; Stanley and Warne, 1994; Tamura et al., 2008). During this early phase of development, the regional sea level in this area was ca. 2 – 4.5 m above modern level (mid-Holocene sea level highstand, 6000-5000 yr BP (Nguyen et al., 2000; Ta et al., 2002a; Ta et al., 2002b)).

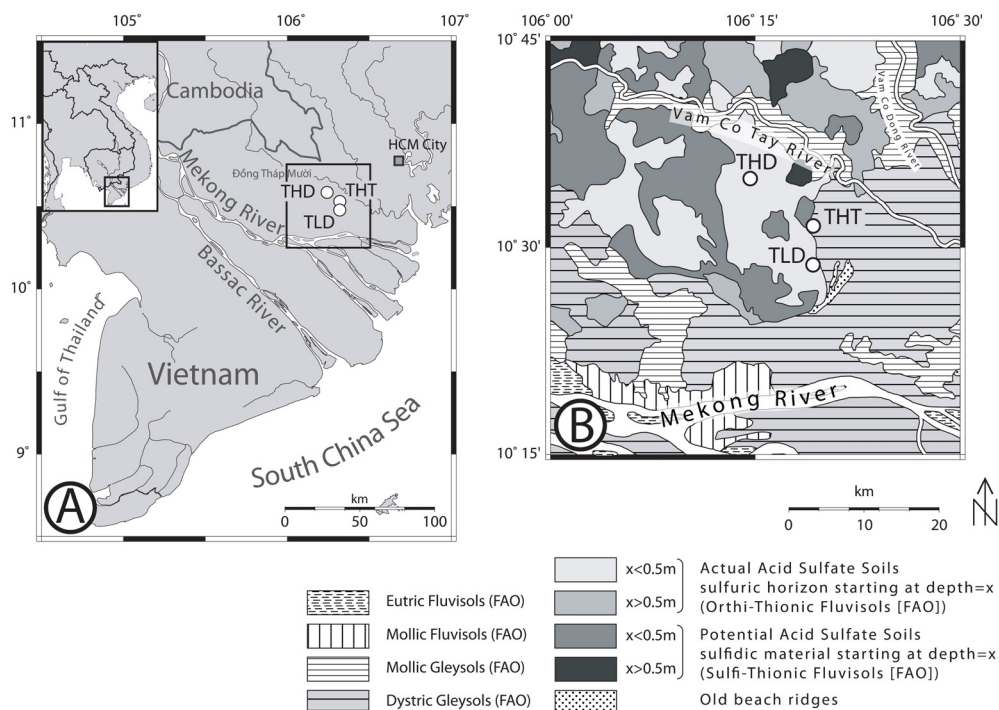


Fig. 5-1: (A) Map of the Mekong River Delta. The study area is highlighted and shows the sites of the three studied cores THD, TLD and THT (circles). (B) Soil map of the study area between the Mekong and the Vam Co Tay river, redrawn according to Ton et al. (1990) and Moormann (1961). Legend for (B) following FAO soil classification adapted from Ton et al. (1990).

The subsequent lowering of the sea level promoted the late Holocene progradation of the Mekong River Delta (e.g., Nguyen et al., 2000), whereas the northeastern part is characterized by a rather estuarine development than a true delta evolution (Proske et al., in press).

Pyritic sediments in the Mekong River Delta occur widely and are often associated with mangrove deposits. These were partly formed during the Holocene transgression (e.g. Brinkman et al., 1993; Dent and Pons, 1995). However, especially in the northern delta a large portion of the potential acid sulfate soils was formed, during and after the mid-Holocene sea level highstand, when a broad mangrove belt occurred in this area (Nguyen et al., 2000). Furthermore, a recent study shows that back-mangrove forests prevailed in the study area for a long time especially along rivers that supplied brackish water (Proske et al., 2010). Subsequently, these mangrove deposits were covered by alluvial sediments of the prograding delta.

The study area is morphologically dominated by a large swampy depression, the Plain of Reeds (Đồng Tháp Mười) that is intersected by a widespread system of drainage canals. The mean elevation is about 0.5 - 1 m a.p.s.l (above present sea level) (Nguyen et al., 2000). Major parts of the Plain of Reeds are covered by acid sulfate soils. Estimates for the areal coverage in the Plain of Reeds range from 400,000 ha (Husson et al., 2000) to 600,000 ha (Tin and Wilander, 1995). The climate is humid tropical and is dominated by the monsoon, which leads to strongly fluctuating water tables that in turn affect the development of the soils. The rainy season lasts from May to November. During the rainy season, vast areas of the Plain of Reeds are flooded. Inundation levels reach up to 3 m in some parts of the Plain of Reeds (Nguyen, 1993). About 25 km east of the study area, the inundation reaches 0.3-0.6 m (Minh et al., 1997b). At the sampling sites, inundation does not occur annually (Akira, 2005; Sakamoto et al., 2007).

### 5.2.2 Field work

Several cores were drilled during a campaign to the northeastern Mekong River Delta in December 2008. The presented cores TLD (Tân Lý Đông), THD (Tân Hòa Đông) and THT (Tân Hòa Thành) (Fig5-1-B) are three out of 15 sediment cores that have been drilled during this campaign. The coring was conducted with Eijkelpkamp hand drilling equipment. Either, a liner sampler, a russian peat corer or an Edelman auger were used for sediment retrieval. Positioning was acquired by GPS. A visual core description was performed directly after sampling. The redox potential and pH were measured directly in the soil with Hamilton doublepore spear tip punch in electrodes.  $E_H$  was corrected for standard hydrogen electrode.

Solid phase samples were stored in sealed PE bags without headspace. Pore water was sampled from the cores TLD and THT with rhizons (Alberto et al., 2000; Meijboom and van Noordwijk, 1991; Seeberg-Elverfeldt et al., 2005) obtained from

Rhizosphere Research Products. For core THD no pore water data are available. Sample splits for ion chromatography and ICP-OES analysis were taken.

### 5.2.3 Chemical analyses

The samples were freeze dried. A split for scanning electron microscope (SEM) analysis was taken before grinding the remainder of the sample in a mortar. For full digestions ~50 mg of each sample were digested in teflon beakers with a mixture of HF-HCl-HNO<sub>3</sub> (2 ml, 2 ml and 3 ml, respectively). In each run the certified reference material PACS-1 was digested to assure accuracy. For details on the method see e.g. März et al. (2008).

Pore water samples for ICP-OES analysis were acidified with concentrated (65 wt%) high purity nitric acid (HNO<sub>3</sub>) to 1% HNO<sub>3</sub>. Samples were stored at 4 °C until analysis. Major and trace elements were measured by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 3300RL). For major elements, the ICP-OES was equipped with a crossflow nebulizer. Trace elements were analyzed using an ultrasonic nebulizer. Standard deviations were <5% for major elements and <10% for trace elements.

Concentrations of sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), bromide and chloride (Cl<sup>-</sup>) were determined by ion chromatography (Metrohm Advanced Compact IC 861 Ion Chromatograph). Chromium-reducible sulfur (CRS) was determined according to Gröger et al. (2009). Quantification was achieved by iodometric titration. SEM-analysis was performed with a Zeiss Supra 40 equipped with an Oxford Inca Pentafet x3 EDS.

### 5.2.4 Chemical equilibrium modeling

The geochemical modeling software PHREEQCi Version 2.17 (Parkhurst et al., 1999) was used to calculate saturation indices, species distributions and activities. Predominance diagrams (pe/pH-diagrams) were calculated with the software PhreePlot (Kinniburgh and Cooper, 2009) using a “hunt and track approach” (Kinniburgh and Cooper, 2004). They are presented separately for both aquatic species and solid phases according to Glasby and Schulz (1999). Solubility data were taken from the MINTEQV4-database (Allison et al., 1991), the WATEQ4F-database (Ball and Nordstrom, 1991) or from other studies (see Table 5-1).

### 5.2.5 Core characteristics

The visual core descriptions of the cores THD, THT and TLD are shown in Fig. 5-2.



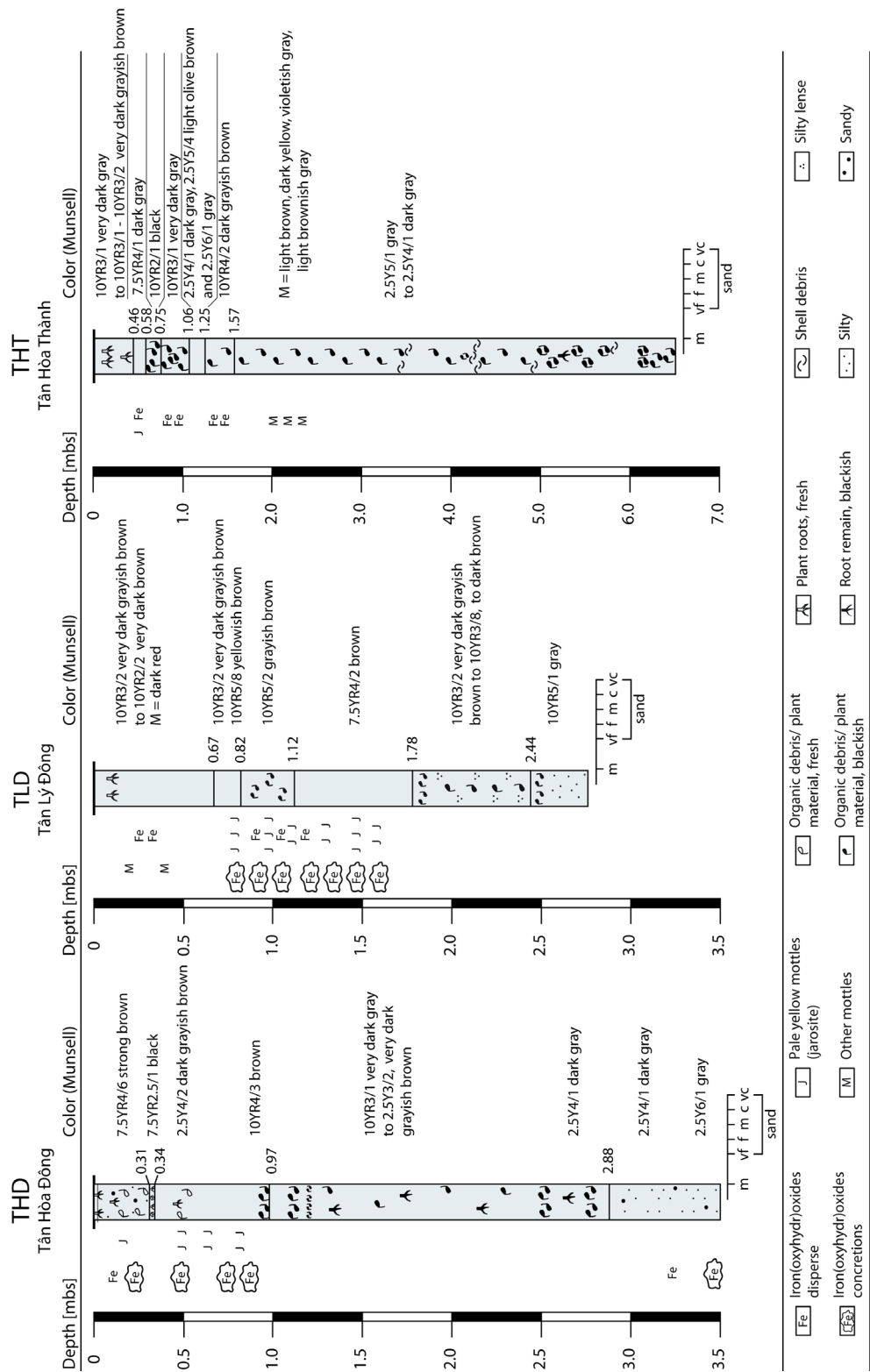


Fig. 5-2: Columnar sections of all cores including color, grain size (mud, very fine sand, fine sand, medium sand, coarse sand, very coarse sand) and further characteristics. Depth is in meters below surface.

**Tab. 5-1:** Solubility data (log k) of minerals used in thermodynamic modeling

Name	Composition	Reaction	log k	Source
Millerite	NiS	$\text{NiS} + \text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{HS}^-$	-9.22	(calc. from Stumm and Morgan, 1996)
[alpha]-CoS	CoS	$\text{CoS} + \text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$	-7.44	MINTEQV4-database
[beta]-CoS	CoS	$\text{CoS} + \text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$	-11.07	MINTEQV4-database
Sphalerite	ZnS	$\text{ZnS} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-11.45	MINTEQV4-database
ZnS(am)	ZnS	$\text{ZnS} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-9.052	MINTEQV4-database
Galena	PbS	$\text{PbS} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-13.97	MINTEQV4-database
Covellite	CuS	$\text{CuS} + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{HS}^-$	-22.27	WATEQ4F-database
FeS	FeS	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-2.95	MINTEQV4-database
Orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\text{As}_2\text{S}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{HS}^- + 3 \text{H}^+$	-46.3	(Nordstrom and Archer, 2002)
H-Jarosite	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-12.1	MINTEQV4-database
K-Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-14.8	MINTEQV4-database
Na-Jarosite	NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-11.2	MINTEQV4-database

#### 5.2.5.1 Core THD

The core THD was taken in a small *Melaleuca* forest about 30 m south of the canal which marks the border between the Long An and Tien Giang province (10°35.032' N, 106°14.614' E; Fig. 5-1-B). The 3.5 m long core is composed of silty/sandy clay and clay with varying amounts of organic debris. Orange and straw-yellow mottling occurs down to a depth of 0.97 mbs in a brown matrix (Fig. 5-2). Below 0.97 mbs grayish colors are dominating. From 3.16 mbs downwards yellowish brown mottles occur.

#### 5.2.5.2 Core TLD

The drilling site of the 2.7 m long core TLD (10°28.763' N, 106°19.240' E; Fig. 5-1-B) is located at the road between Tan Lap 1 and Tân Lý Đông next to a small pond. The core is composed of gray sandy clays and yellowish brown to dark brown clay (Fig. 5-2) with frequent occurrence of organic debris. Straw-yellow colored mottles occur from 0.74 to 1.6 mbs and in addition massive orange mottles from 0.74-0.84 mbs.

#### 5.2.5.3 Core THT

The 6.5 m long core THT was drilled at a site close to the main street of Tân Hòa Thành in between rice fields and a small palm grove (10°31.573' N, 106°19.246' E; Fig. 5-1-B). The profile contains clay with varying amounts of organic debris. From the base up to 1.57 mbs the clay is gray to dark gray, above 1.57 mbs it is grayish brown. Between 6.0 and 3.5 mbs, an intermittent occurrence of shell debris was observed (Fig. 5-2). Several enrichments of organic material (e.g. between 5.8-5.0 mbs) and root remains at 5.24 mbs occur. Predominantly brown mottles and only a few straw-yellow mottles were detected down to 1.57 mbs. Between 2.0 and 2.2 mbs dark yellow, light

brown, violetish gray and light brownish gray mottles were observed in a dark gray matrix.

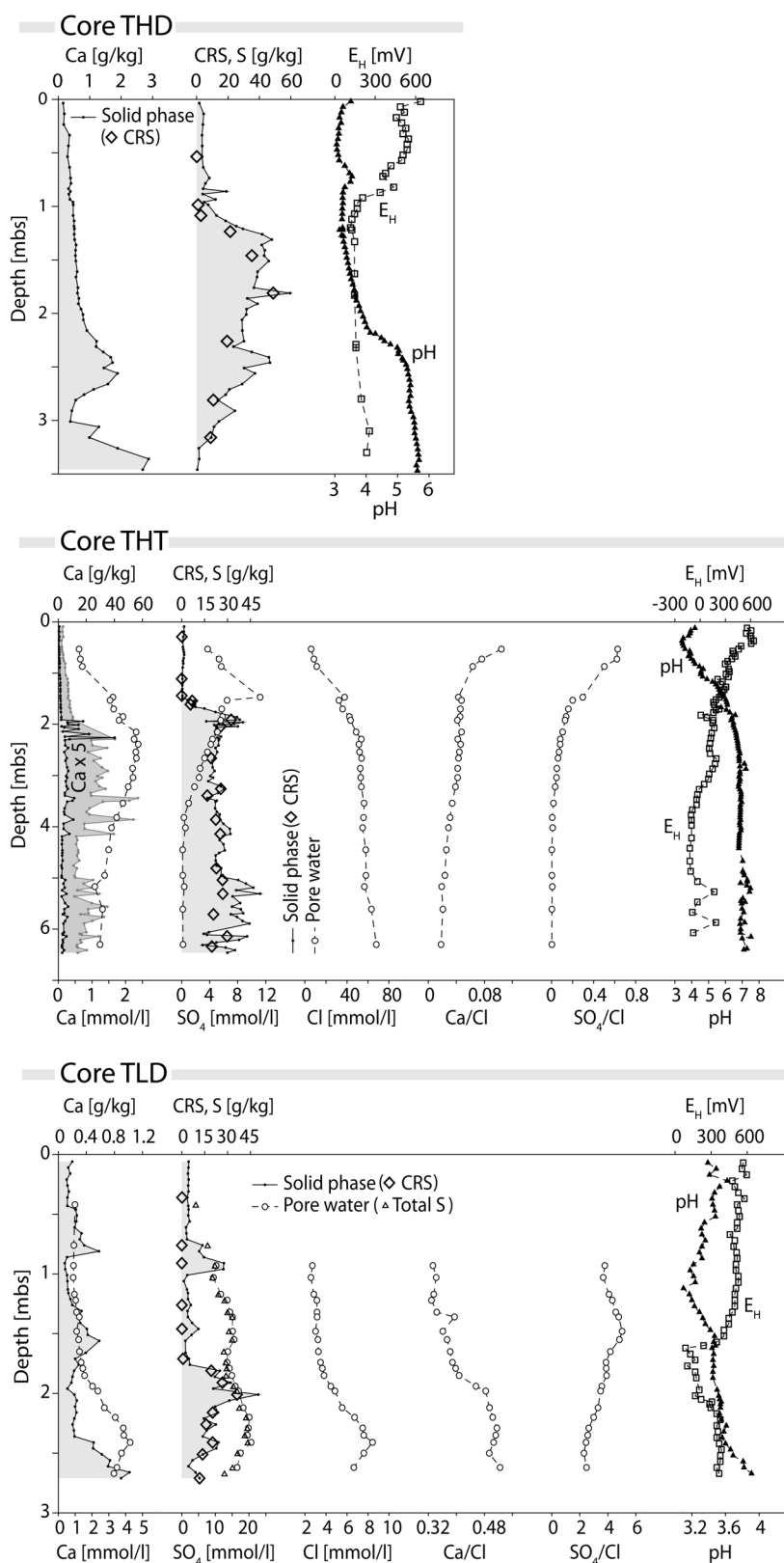
## 5.3 Results and Discussion

### 5.3.1 Oxidation, acidification and leaching

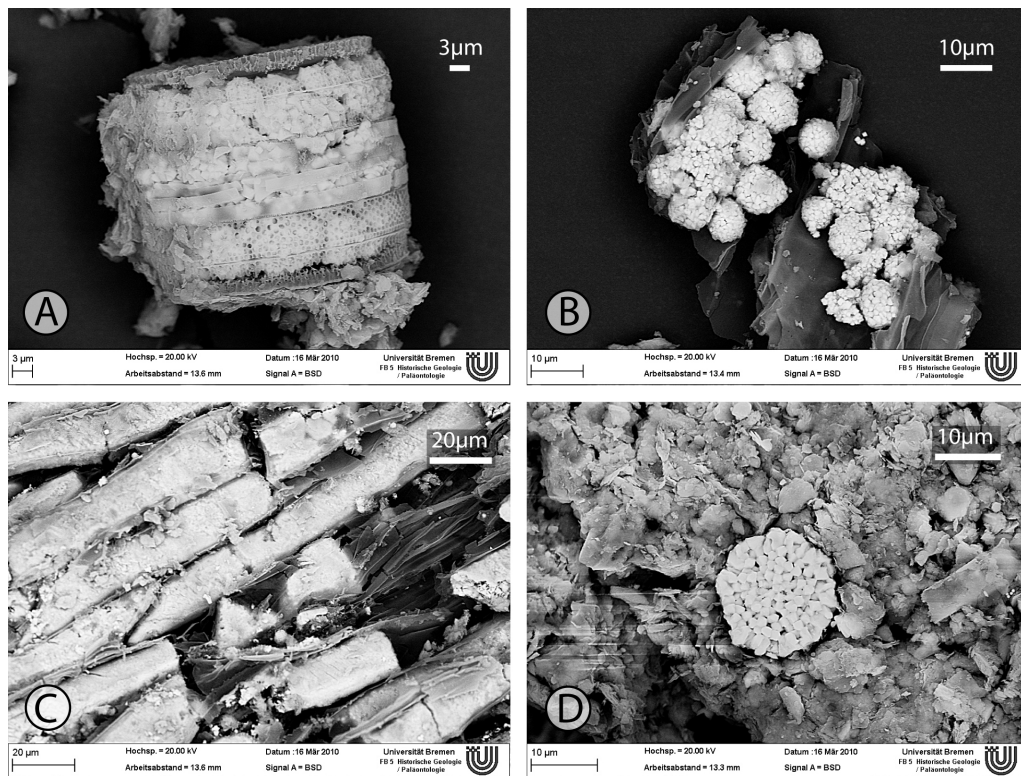
In all cores a pronounced acidification ( $\text{pH} < 4$ ) has occurred within the profile. A pH-increase along with a decrease of redox potential which was often observed in acid sulfate soils (Åström, 1998; Boman et al., 2010; Bush et al., 2004) does only occur in core THT. However, no pronounced redoxcline (transition between oxidizing and reducing conditions) are observed in this core. In contrast, pronounced redoxclines occur in core THD and TLD, which are very acidic in major parts of the reduced subsoil (Fig. 5-3). In these cores, the depth of the current redoxcline coincides with the occurrence of sulfides (CRS). The CRS-content is generally in the range of 20-25 g/kg with a maximum of 48.7 g/kg at 1.81 mbs in core THD. A major fraction of CRS in these cores is likely to be made up by iron sulfides. This was verified by SEM-EDS data, which revealed framboids of octahedral crystals (Fig. 5-4) with an Fe:S ratio of ca 0.5 in the reduced subsoil of all cores. The composition and morphology indicates that this mineral is likely pyrite (Bush et al., 2004; Dixon et al., 1982). Therefore, it will be termed 'pyrite' in the following. Due to its nature of formation, pyrite shows a close association with organic matter as it is for instance encased in diatoms (Fig. 5-4-A) or pyritized plant fibers (Fig. 5-4-C).

In the oxic topsoil the pyrite has been oxidized. In this zone, pale yellow to orange-reddish mottles occur in varying intensity whilst brown to gray colors dominate in the reduced subsoil (see Fig. 5-2). The sulfate released from pyrite oxidation is leached from the topsoil (Fig. 5-3) or incorporated into secondary sulfates as e.g. jarosite. The formation of gypsum is currently not a sink for sulfate at these sites since all pore waters are undersaturated with respect to gypsum.

The acidification following the oxidation of pyrite promotes the dissolution of weatherable minerals. The leaching of the dissolution products and adsorbed ions can be illustrated on the example of calcium (Ca) (Fig. 5-3). In core THD down to 2.2 mbs solid phase Ca-concentrations are below 1 mg/kg and pH is below 4. Along with the steep increase in pH at about 2.4 mbs, the Ca-concentration increases likewise. Similar effects are observed in core THT. Here, the leaching effects are accompanied by secondary Ca-P-enrichments between 2.0 and 2.2 mbs which are not a subject of this study. Core TLD does not show a pattern comparable to core THD or THT. This can be attributed to the very low pH throughout the whole core, which does not exceed pH 4. Therefore, most exchangeable Ca and readily soluble Ca-compounds have already been leached which is being reflected in very low Ca-concentrations ( $< 1 \text{ mg/kg}$ ).



**Fig. 5-3:** Redox potential ( $E_H$ ), pH, solid phase Ca, S, CRS, pore water Ca and sulfate and molar element to chloride ratios for the cores THD, THT and TLD. Filled plots are solid phase profiles, open circles with dashed lines are pore water profiles (no pore water data available for core THD). In the Ca x 5-plot, the Ca-enrichment zone between 2-2.2 mbs is not included.



**Fig. 5-4:** SEM-images of framboidal pyrite (Fe:S ratio ~0.5). (A): Core THT 2.25 mbs pyrite encased in a diatoms. (B): Core TLD 2.00 mbs, aggregates of framboidal pyrite. (C): Core THT 5.61 mbs, pyritized plant tissue. (D): Core THT 1.94 mbs, pyrite framboid

The observed increase in chloride concentrations towards the base of the cores THT and TLD indicates an influence of saltwater (Fig. 5-3). Since a variety of constituents can be provided by saltwater (e.g. K, Ca,  $\text{SO}_4$ ), it has to be considered as a further source. To account for this, pore water element to chloride ratios are shown below for several constituents. Thus, contributions by other sources than saltwater can be detected (e.g. van Oploo et al., 2008).

### 5.3.2 Formation of authigenic enrichments and their controls

In all cores distinct enrichments of trace elements and/or REE are observed. The processes and governing factors for the formation of these enrichments are manifold and are discussed in the following sections.

#### 5.3.2.1 Enrichments of trace metals (at elevated pH levels)

In all cores distinct enrichments of cobalt (Co), nickel (Ni) and zinc (Zn) (in core THD additionally copper (Cu) and lead (Pb)) are observed (Fig. 5-5). The trace metal enrichments are most prominent in core THD at about 1.0-1.3 mbs. The concentrations of these metals within the enrichment zone mirror the metal content of the reduced parent material ( $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ ). Compared to the reduced parent material, the oxidized zone is depleted with respect to these metals, underlining that these trace metals are generally mobilized and leached from the oxidized acidic topsoil.

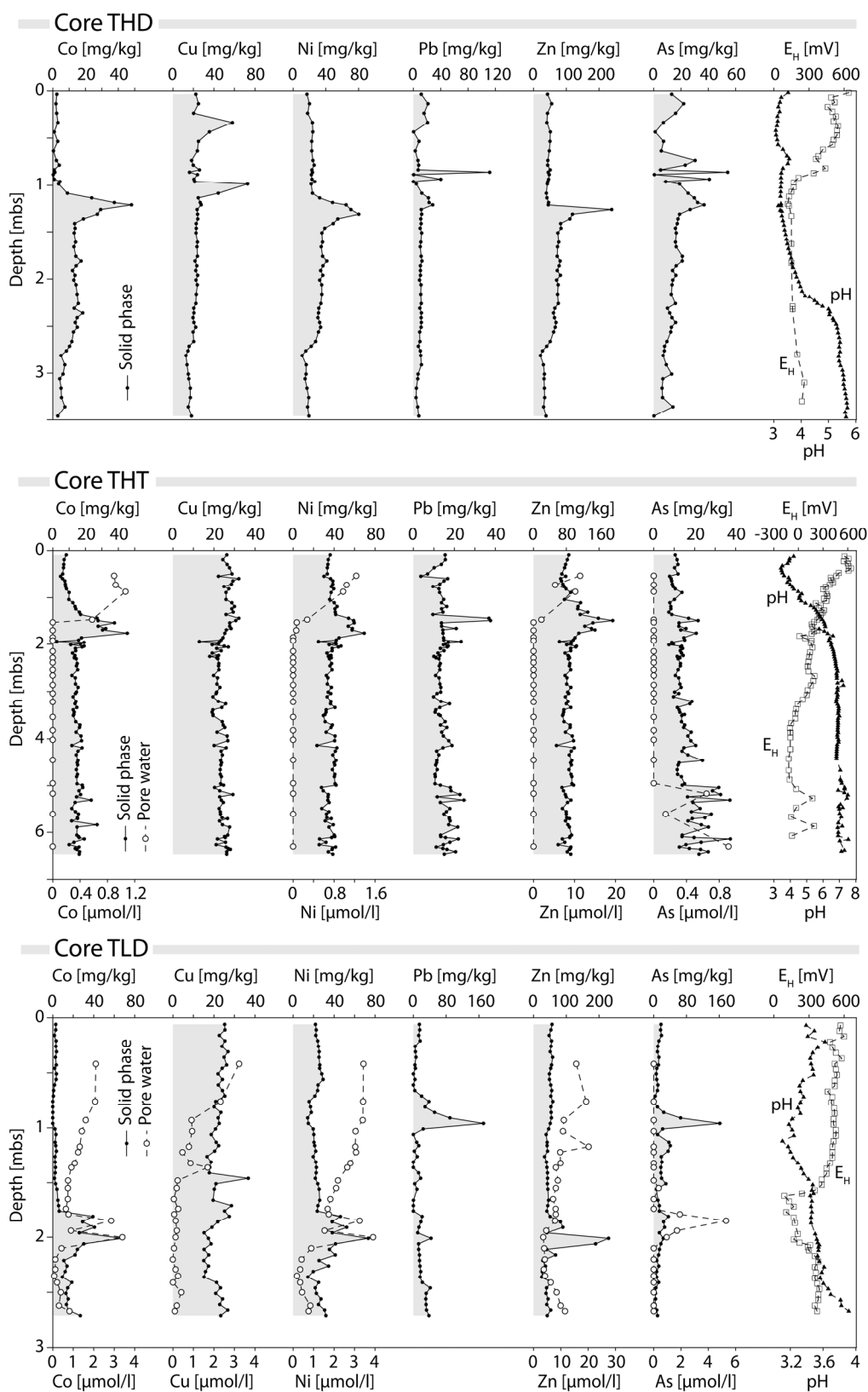


Fig. 5-5: Redox potential ( $E_H$ ), pH, solid phase and pore water Co, Cu, Ni, Pb, Zn and As in the cores THD, THT and TLD. Filled plots are solid phase profiles, open circles with dashed lines are pore water profiles (no pore water data available for core THD).

As observed in the cores at hand, the leached metals may then form authigenic enrichments in a transition zone between oxidized acidic topsoil and reduced non-acidic subsoil (Åström, 1998; Åström, 2001; Fanning et al., 1986; Sohlenius and Öborn, 2004). It is assumed that adsorption and the precipitation of sulfides are the controlling factors for the formation of these enrichments (Åström, 1998; Åström, 2001; Fanning et al., 1986). As observed in core THT, at the depth of such authigenic enrichments the  $E_H$  decreases while the pH increases, emphasizing a pH dependency of the sequestration processes. This is also supported by Åström (1998), who showed that the sequestration of Co, Ni and Zn in these kinds of enrichment zones is partly caused by adsorption, which is highly pH-dependant. In core THT the enrichments occur at a depth where the pH is around 5-6. This zone currently acts as a sink for trace metals. This is also reflected in the pore water profiles (Fig. 5-5) in which Co, Ni and Zn are depleted within the enrichment zone. In core THT the enrichments are less distinct and sharp than in the cores TLD and THD. To elucidate the processes acting as a sink, the  $pE/pH$  conditions at the depth of the trace metal enrichments of each core were plotted in  $pE/pH$ -diagrams for Zn, Ni and Co (Fig. 5-6). From these diagrams it can be concluded that the direct precipitation of trace metal monosulfides is currently not a sink for Co, Ni and Zn at site THT. This implies that at this site other processes remove these metals from the pore water. The adsorption to mineral surfaces and organic debris is the most likely sink-mechanism since the enrichments occur only above pH 5. Furthermore, the Zn-maximum coincides with a distinct peak in iron content in the absence of sulfides at pH 6 (Fig. 5-3 and Fig. 5-12). This indicates that Zn, Ni and Co might be bound to Fe-(oxy)hydroxides.

### 5.3.2.2 Trace metal enrichments under acidic conditions in the vicinity of the redoxcline

In the cores THD and TLD, the sharp enrichments of Co, Ni and Zn occur directly below the redoxcline at very low pH (<3.5). No distinct peaks of Co, Ni and Zn are observed above, although potent sorbents as iron(hydr)oxides and organic debris, for instance, are abundant (see core description, Fig. 5-2). The subsurface rise in pH is observed well below this depth at 2.2 mbs (THD) or continues beyond the base of the core (TLD). Since no enrichments are observed above those in the vicinity of the redoxcline and no rise in pH, which would favor the adsorption of Co, Ni and Zn, occurs at the depth of the current enrichment, it is unlikely that the formation of the observed enrichment pattern in core THD and TLD is governed by adsorption.

Even the occurrence of pyrite as an additional sorbent does not explain the observed enrichment pattern. The adsorption of Co, Ni, Pb and Zn to pyrite surfaces is low at pH-values as low as in core THD and TLD (Jean and Bancroft, 1986; Kornicker and Morse, 1991). On the other hand, Cu can be accumulated by the reduction of Cu(II) to Cu(I) at the pyrite surface (Voigt et al., 1994). However, not this process but the adsorption of Cu(II) is the governing factor for the total copper uptake by pyrite (Voigt et al., 1994). Just as with Co, Ni, Pb and Zn, the adsorption of Cu(II) to pyrite is also low under acidic conditions (Voigt et al., 1994). Therefore, it appears to be

unlikely that adsorption is the primary controlling factor for the formation of these enrichments of Co, Ni and Zn.

#### 5.3.2.2.1 Evidence for trace metal sulfide precipitation

The occurrence of the trace metal enrichments in core THD and TLD at low pH in the vicinity of the redoxcline suggests a redox-sensitive sequestration process to govern the formation of these enrichments. There are many evidences that Co, Ni and Zn are bound in the form of their corresponding monosulfides (ZnS, NiS, CoS).

At the depth of the enrichments in core TLD, pore water Zn-concentrations do not show a distinct peak and Co and Ni show a double peak. A further peak in pore water Zn occurs at 1.2 mbs but is apparently not associated with any Zn-enrichment in the soil. The peaks in the pore water profiles of Co and Ni (Fig. 5-5, no pore water data available for core THD) indicate that at this site the enrichments currently seem to be a source and therefore are being re-dissolved. To elucidate the potential source for Co and Ni, the corresponding  $p\epsilon/pH$ -diagrams (Fig. 5-6) were employed. The  $p\epsilon/pH$  conditions at the depth of the enrichments in core TLD and THD plot slightly outside of the stability fields of the trace metal monosulfides. This appears to be in agreement with the observation that the pore water profiles of core TLD indicate a release of Co and Ni at the depth of the enrichments (1.85 and 2.00 mbs). Therefore, the dissolution of trace metal monosulfides might be the source of these pore water peaks within the enrichment zone. However, this raises the question why no pore water Zn peak can be observed. This is due to the lower solubility of ZnS compared to NiS and CoS. Thus, the release of sulfide from the dissolution of NiS and CoS would induce a saturation of the pore water with respect to ZnS and thus limit the Zn-concentration in solution. To illustrate this constraint for zinc concentration, the pore water compositions in core TLD at 1.85 and 2.00 mbs (depth of the peaks in Co and Ni) were modeled with PHREEQC. Sulfide was added in equal portions to the difference between Ni and Co background concentrations and the peak concentrations. Scavenging by precipitation with other metals (e.g. Cu or Pb) or oxidation was not considered. The saturation index of sphalerite ( $SI_{\text{Sphalerite}}$ ) of the solution was calculated according to:

$$SI_{\text{Sphalerite}} = \log (IAP_{\text{Sphalerite}} / K_{\text{Sphalerite}}) \quad [5-2]$$

with the ion activity product of Sphalerite ( $IAP_{\text{Sphalerite}}$ ) being:

$$IAP_{\text{Sphalerite}} = ([H^+] / [Zn^{2+}] [HS^-]) \quad [5-3]$$

The calculated solutions are undersaturated with respect to Millerite (NiS) and both,  $[\alpha]$ - and  $[\beta]$ -CoS. At both depths the solutions are oversaturated with respect to sphalerite. At 1.85 mbs the  $SI_{\text{Sphalerite}}$  is 0.34, at 2.00 mbs 0.12 respectively. This confirms that if the dissolution of NiS and CoS is the source of the pore water peaks, a dissolution of sphalerite and therefore a Zn peak in pore water is not to be expected.



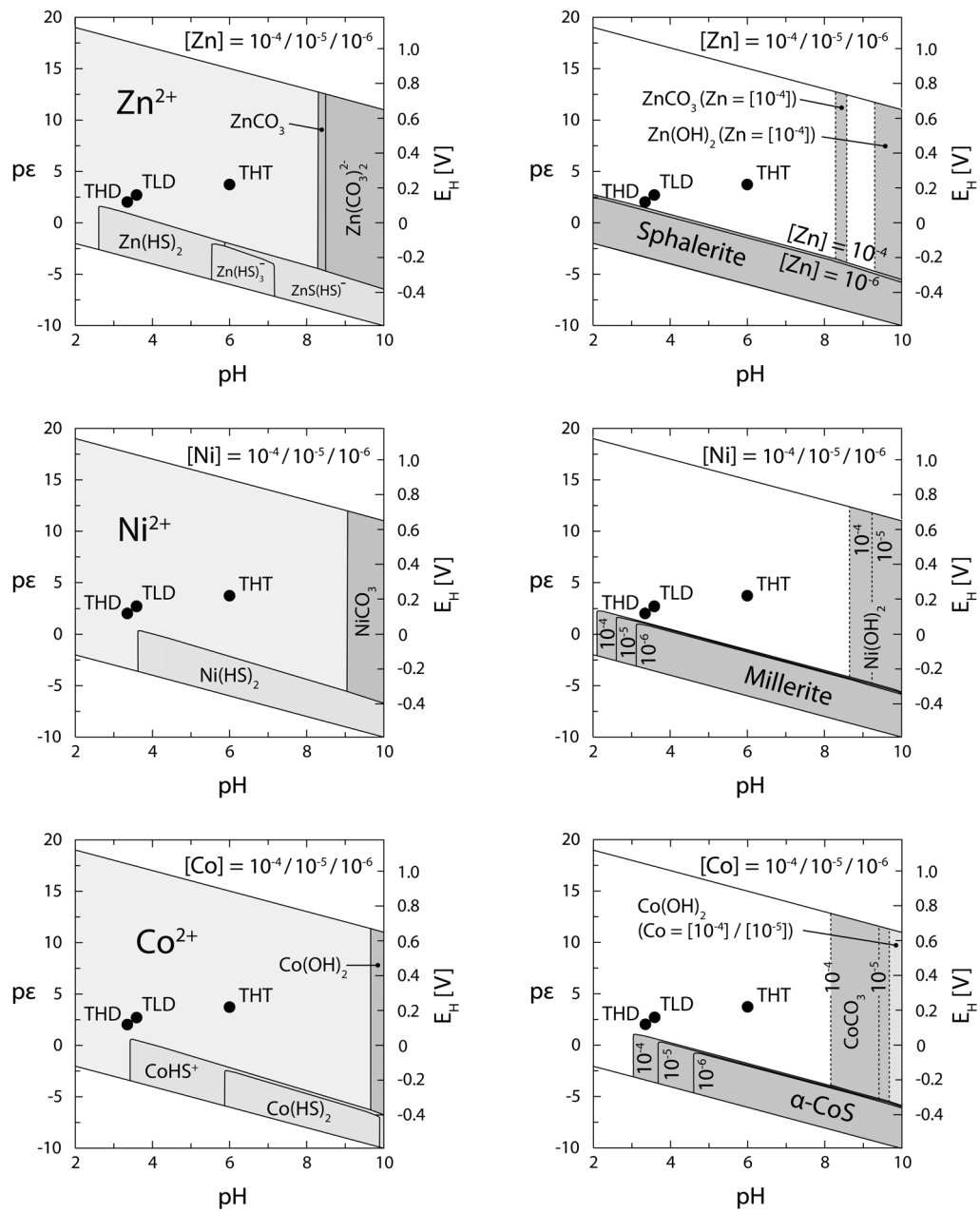


Fig. 5-6: Partial pE/pH diagram of the systems Zn-S-C-H<sub>2</sub>O, Ni-S-C-H<sub>2</sub>O and Co-S-C-H<sub>2</sub>O, pH 2-10. Calculated with PhreePlot using a hunt and track approach for Zn/Ni/Co= $10^{-6}/10^{-5}/10^{-4}$  mol/l, S= $1.6 \times 10^{-2}$  mol/l, C= $2 \times 10^{-3}$  mol/l. Left side: Predominant aquatic species, right side: Predominant solid phases (SI>0). Circles (THD, TLD and THT) denote pE/pH conditions at the depth of the solid phase enrichments of Zn/Ni/Co of the corresponding cores.

Hence, the dissolution of the more soluble sulfides of Co and Ni would limit the dissolution of the less soluble sphalerite and control pore water Zn concentration.

It can be argued that the peaks of Co and Ni in the pore water of core TLD could also originate from the dissolution of oxidation products, since also arsenic (As) coincides with the upper peak at 1.85 mbs (see section 5.3.2.4). However, there are no peaks of iron, sulfate and zinc in the pore water at 1.85 and 2.00 mbs which should be expected when oxidative processes are involved in release of the Ni and Co (see section 5.3.2.4, Fig. 5-10). Furthermore, the high CRS-content (19.3 g/kg), the lack of oxidative mottles and the observed reductive colors contradict this assumption (Fig. 5-2 and Fig. 5-3).

At site TLD, the  $p_e/pH$ -conditions are nearly identical to THD at depth of the enrichments. Therefore, it is likely that these enrichments are being dissolved too. However, this assumption cannot be validated since no pore water data is available for core THD.

#### 5.3.2.2.2 Modeling of a sequential precipitation

Besides Co, Ni and Zn, a distinct enrichment of Cu (0.99 mbs) and a minor enrichment of Pb (1.21 mbs) occur in the vicinity of the redoxcline in core THD (Fig. 5-7). The maxima of these elements show a depth zonation: Cu (0.99 mbs) < Pb, Co (1.21 mbs) < Zn (1.26 mbs) < Ni (1.31 mbs).

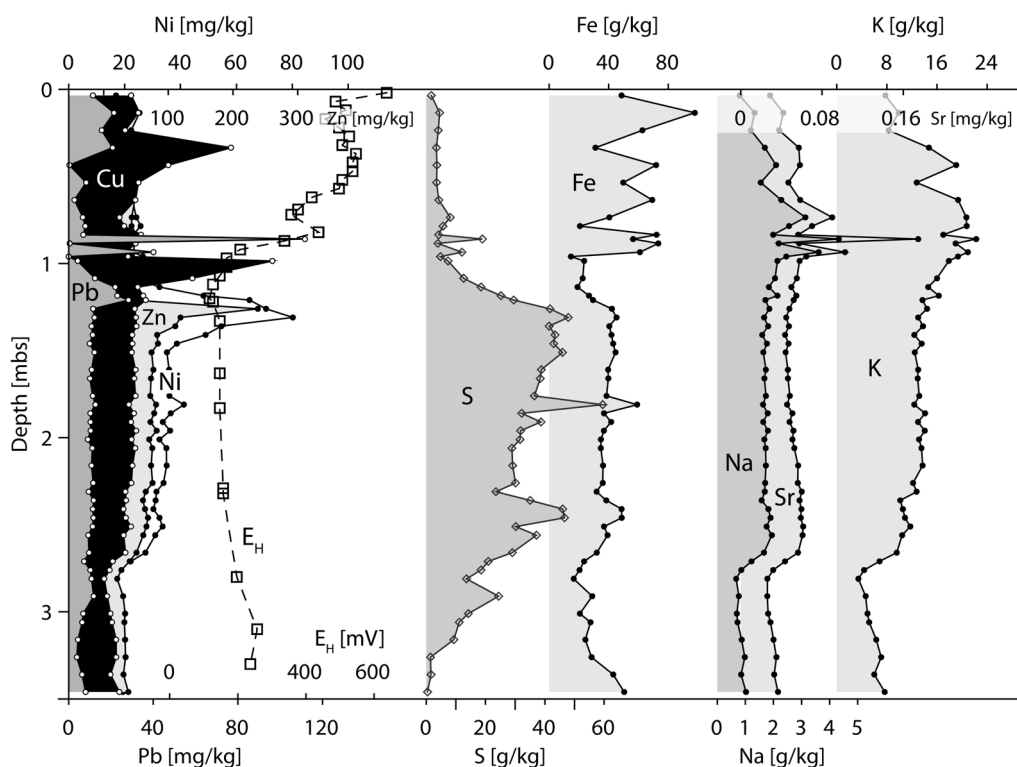


Fig. 5-7: Redox potential ( $E_H$ ) and profiles of total solid phase Cu, Ni, Pb, Zn, S, Fe, Na, Sr, and K in core THD.

Except for Co, the observed depth distribution of the peaks in the solid phase follows the solubility products of the corresponding metal sulfides, increasing from Cu to Ni

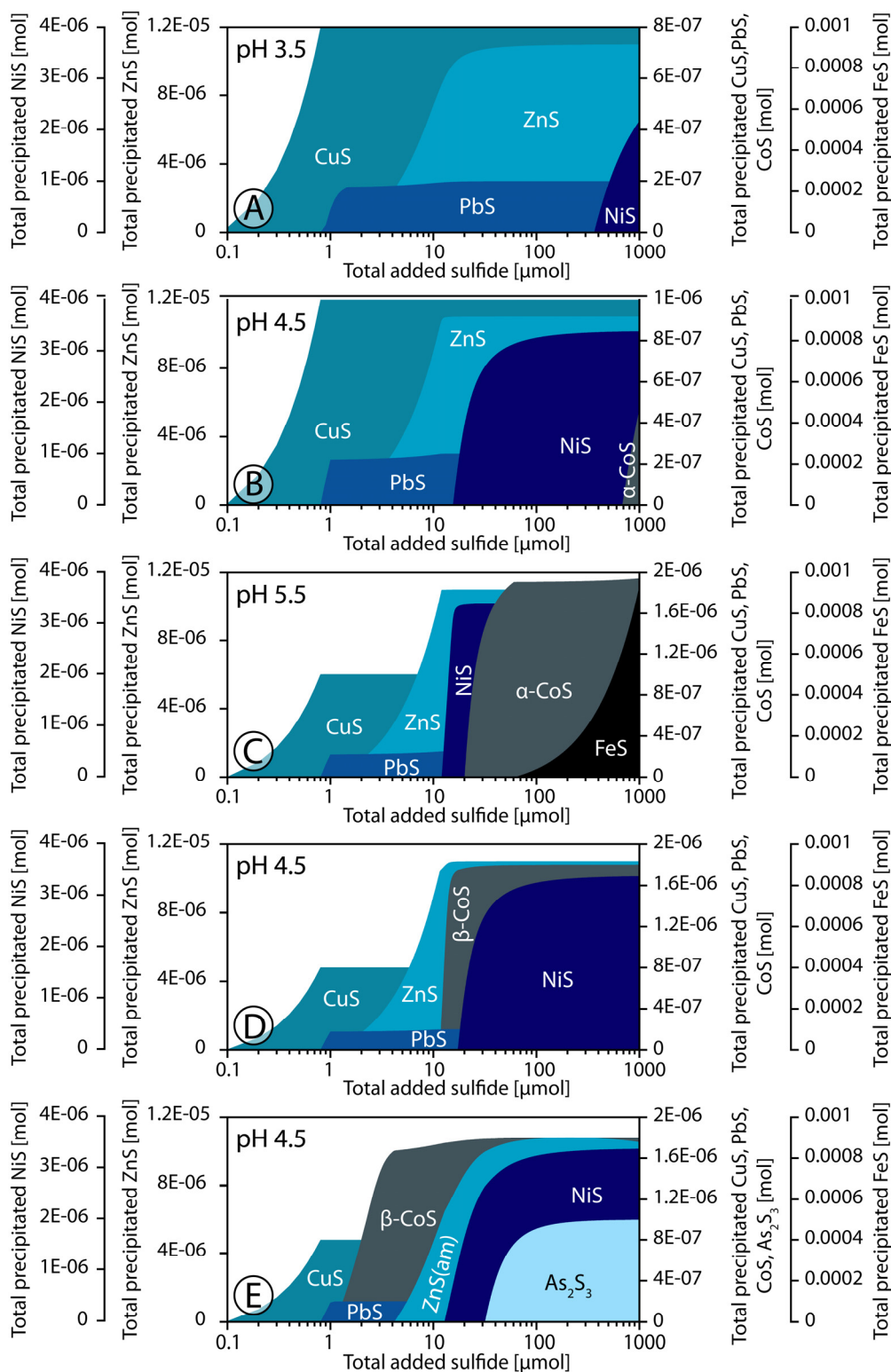
(Table. 5-1). This is a further evidence for a direct precipitation of trace metal sulfides according to:



To illustrate this proposed precipitation sequence, a model was computed with PHREEQC (Fig. 5-8). A solution containing Co, Cu, Pb, Zn, Ni and Fe was modeled in a closed system. Since no pore water data are available for core THD, average concentrations of these elements were taken from pore water data of the oxidized zone of core TLD. The stepwise addition of sulfide represents the increase of sulfide concentration with increasing depth. The pH was fixed at pH 5.5, 4.5 or 3.5 (Fig. 5-8-A and C) and the precipitation of covellite (CuS), galena (PbS), sphalerite (ZnS), Millerite (NiS), [alpha]-CoS and FeS was permitted. The results of the model at pH 5.5, and pH 4.5 represent the observed sequence of Cu, Pb, Zn and Ni in core THD, supporting the possibility of such a sequential precipitation at the observed concentrations of trace metals. However, the model is not consistent regarding the position of the Co-peak when the precipitation of [alpha]-CoS is assumed. By assuming precipitation of [beta]-CoS (Fig. 5-8-D) the model approaches the observed sequence. However, only in the case of the precipitation of [beta]-CoS and amorphous ZnS, the sequence observed in core THD could be modeled (Fig. 5-8-E).

The coinciding occurrence of As and Pb (Fig. 5-7 and Fig. 5-8) could not be modeled assuming the precipitation of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). The co-occurrence indicates a possible formation of a Pb-As-phase. However, the occurrence of e.g. Pb-As-sulfosalts has just been reported for hydrothermal systems (e.g. Roland, 1968).

The models also show that it is unlikely that the formation of Co and Ni enrichments occurred at a pH as low as 3.5. This is again in agreement with the dissolution of the enrichments of Co and Ni in core TLD. However, it has to be kept in mind that the studied system is highly variable over time due to fluctuating water tables which induce non steady state conditions. Since the model assumes controlled and stable conditions, it cannot account for all processes involved. It cannot be ruled out that also other processes influence the sequestration of these trace metals, which are not accounted for. The inclusion into FeS and pyrite for example are important sinks for trace metals. Morse and Luther III (1999) showed that in solutions with Fe(II) present, the precipitation of FeS and the incorporation of Co and Ni in the precipitated FeS is kinetically favored versus the precipitation of the corresponding trace metal monosulfides. Zn on the other hand is supposed to form preferentially ZnS (Morse and Luther III, 1999). However, since according to the model (Fig. 5-8) the saturation with respect to CoS and NiS should be reached before saturation with respect to FeS, these kinetic constraints are unlikely to govern NiS and CoS precipitation under these conditions. Furthermore, the model (Fig. 5-8-A) reveals that it is hardly possible to precipitate FeS under the given acidic conditions.



**Fig. 5-8:** Model of a closed system calculated with PHREEQC. Stepwise addition of 1000  $\mu\text{mol}$  sulfide to a solution (1 liter) containing 7.1 mmol/l Fe(II), 11  $\mu\text{mol/l}$  Zn(II), 3.4  $\mu\text{mol/l}$  Ni(II), 1.8  $\mu\text{mol/l}$  Co, 0.2  $\mu\text{mol/l}$  Pb(II), 0.8  $\mu\text{mol/l}$  Cu(II) at pH 3.5 (A), pH 4.5 (B), and pH 5.5 (C) (pH fixed). Phases allowed to precipitate: Covellite (CuS), Galena (PbS), Sphalerite (ZnS), Millerite (NiS), [alpha]-CoS and FeS. (D) pH 4.5 [beta]-CoS allowed to precipitate instead of [alpha]-CoS. (E) pH 4.5 [beta]-CoS allowed to precipitate instead of [alpha]-CoS, amorphous ZnS instead of Sphalerite and 2  $\mu\text{mol/l}$  As(III) added to the initial solution and precipitation of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) permitted.

A further option is the incorporation into FeS at an earlier stage at elevated pH and a subsequent transformation of FeS to pyrite or the direct incorporation of these trace metals into pyrite (Morse and Luther III, 1999). However, the SEM-EDS revealed that Co-, Ni- and Zn-content of pyrite in core THD at 1.26 mbs and Ni- and Zn-content of pyrite in core TLD at 2.02 mbs are below detection limits. However, in core TLD at 2.02 mbs two EDX spectra of pyrite revealed 0.08 and 0.1 mole% Co respectively. Assuming 0.1 mole% Co in pyrite, this would account for 30 mg/kg Co if all CRS is bound to pyrite (the molar Fe/S ratio is 0.52). Though, this would only account for half of the total Co at this depth and Co was only found in two of seven spectra of pyrite. Thus, the incorporation of trace metals into FeS or pyrite is unlikely to be a primary governing factor for the formation of the observed trace metal enrichments.

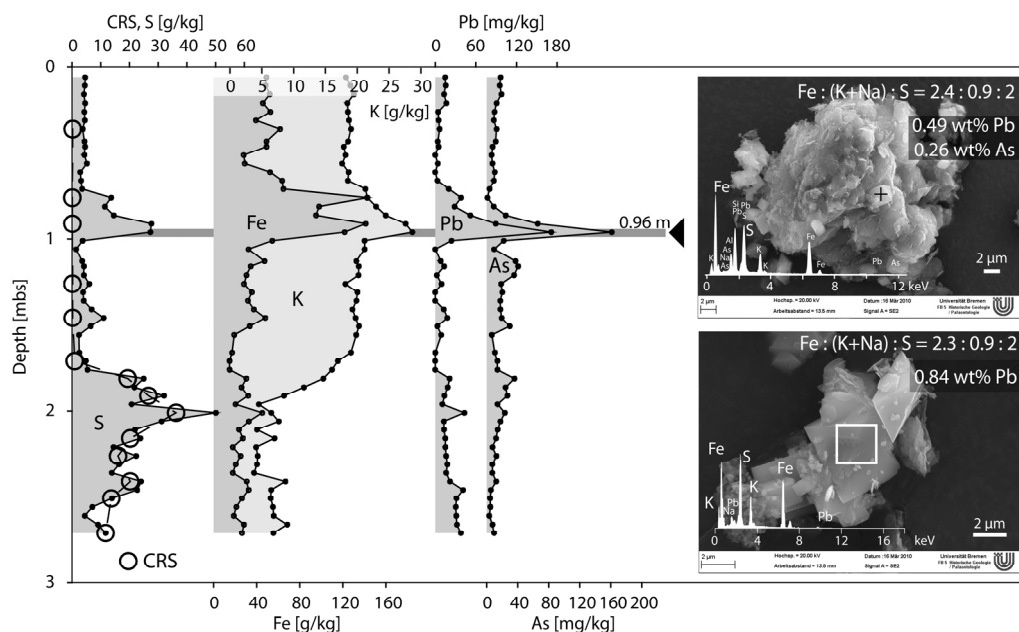
The observations, data and the results from the models suggest that the precipitation of monosulfides of Co, Cu, Ni, Pb and Zn has been a likely sink for these metals at sites THD and TLD in the past. Currently, at least in core TLD the enrichments of Co and Ni are in the state of dissolution (no pore water data available for core THD)

Other processes, like the incorporation into FeS and pyrite for instance, cannot be ruled out but are unlikely to be a primary governing factor for the formation of these enrichments. Incorporation into FeS or pyrite would also not account for the observed sequence following the solubility of the corresponding trace metal monosulfides and the release of Co and Ni without the release of Zn, Fe and  $\text{SO}_4$  in core TLD (Fig. 5-5 and Fig. 5-10).

### 5.3.2.3 Authigenic enrichments of Pb and As in the oxidized soil column

The cores THD and TLD both show distinct enrichments in lead and arsenic in the oxidized part of the soil column (Fig. 5-5, Fig. 5-7, Fig. 5-9). The Pb and As enrichments in the cores coincide with peaks in iron (Fe), potassium (K), sulfur (S), sodium (Na) and strontium (Sr). The visual core description revealed the occurrence of pale straw yellow mottles. These pale yellow mottles are diagnostic of jarosite  $[(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , typically occurring in acid sulfate soils. Jarosite is known to incorporate a variety of trace metals (Johnston et al., 2010; Savage et al., 2005; Welch et al., 2007) and to form Pb-As-Jarosite (Smith et al., 2006).

A sample from core TLD at the depth of the major Pb-As-enrichment (0.96 mbs) was analyzed by SEM-EDS. The SEM images show well-defined crystals of a mineral containing Pb (0.49/0.84 wt%) and As (0.26 wt%) (Fig. 5-9). The molar ratio of  $\text{Fe}:(\text{Na}+\text{K}):S$  in this mineral is 2.4:0.9:2 (2.3:0.9:2). The idealized composition of jarosite gives a ratio of  $\text{Fe}:(\text{Na}+\text{K}):S = 3:1:2$ . The discrepancy of the observed mineral



**Fig. 5-9:** Total solid phase S, CRS, Fe, K, Pb and As in core TLD. SEM-images show Pb- and As-enriched minerals from 0.96 mbs.

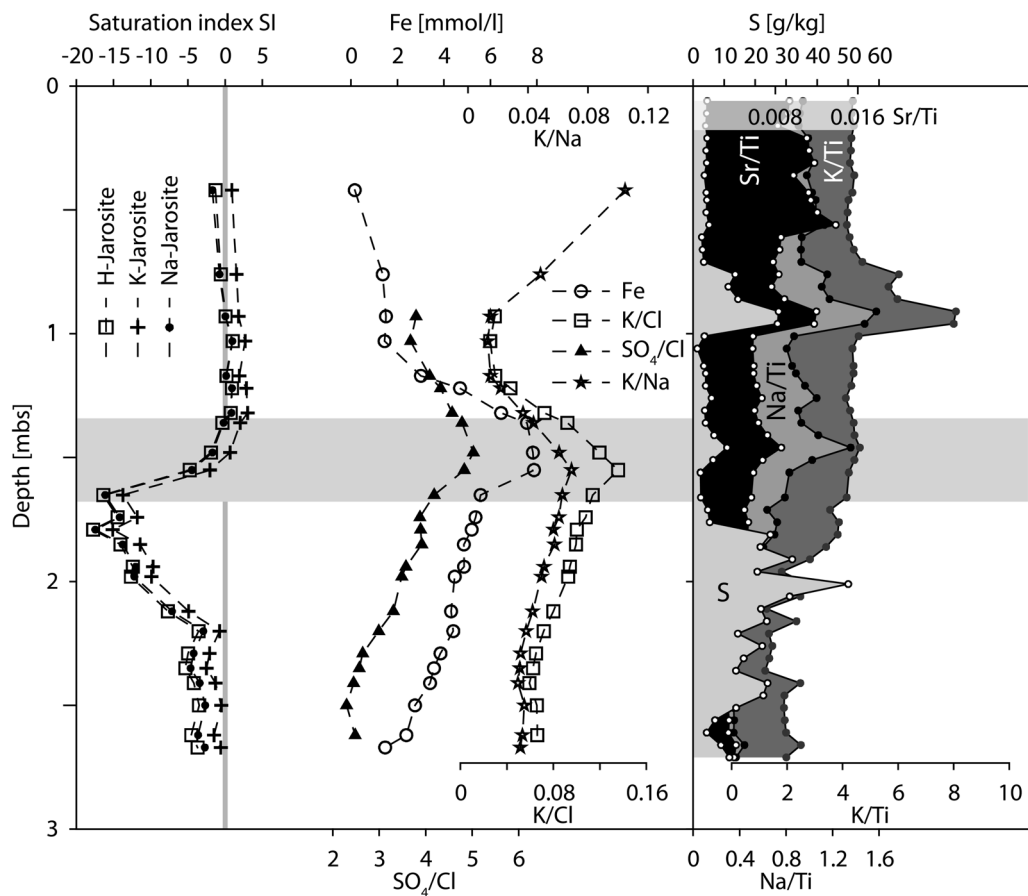
to the idealized Fe:S ratio is likely to be caused by the incorporation of excess water. The resulting Fe-deficiency is often observed in jarosites (Dutrizac and Kaiman, 1976; Ripmeester et al., 1986; Smith et al., 2006). These findings support the assumption that the observed phase is jarosite and that As and Pb are incorporated into the jarosite. Pb and also Sr generally substitute for K, Na,  $\text{H}_3\text{O}^+$  in jarosite, whereas arsenate ( $\text{As(V)}$ ) substitutes for  $\text{SO}_4^{2-}$ . Similar enrichments could be observed in core THD where jarosite mottles were observed, too (Fig. 5-7). These enrichments are likely to be of the same origin as in core TLD. Here, jarosite mottles were observed too.

In order to assess the stability of the observed jarosite phase, saturation indices (SI) for 3 different jarosites were calculated with PHREEQC. Solubility data was taken from the MINTEQV4-database (Tab. 5-1). However, it has to be noted that the reported solubility data for jarosite often range over several orders of magnitude. The pore water in core TLD is generally (over)-saturated with respect to H-Jarosite, K-Jarosite and Na-Jarosite down to 1.36 mbs (Fig. 5-10) whereas below 1.36 mbs the pore water is undersaturated with respect to H- and Na-jarosite ( $\text{SI}_{\text{K-Jarosite}} < 0$  below 1.48 mbs). This indicates that dissolution of jarosite is unlikely to occur above 1.36 mbs under the given conditions. The pore water K/Cl and the K/Na-ratio show a minimum at 1.03 mbs. According to the equilibrium calculations, the dissolution of jarosite should not be a source for Na at this depth. Also there are no distinct peaks of Fe or  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  in the pore water at 1.03 mbs which would indicate the dissolution of jarosite. Therefore, this minimum in the K/Na-ratio is likely to reflect the preferential incorporation of K vs. Na into jarosite as shown by Dutrizac (1983), leading to a K

depletion in the pore water. The SEM-EDS data support this assumption by revealing that the jarosite is enriched in potassium with a K:Na-ratio of 6.4. Thus, under the given conditions, the pore water can be assumed to approach equilibrium with the observed Pb-As-jarosite phase.

### 5.3.2.4 Reductive dissolution processes

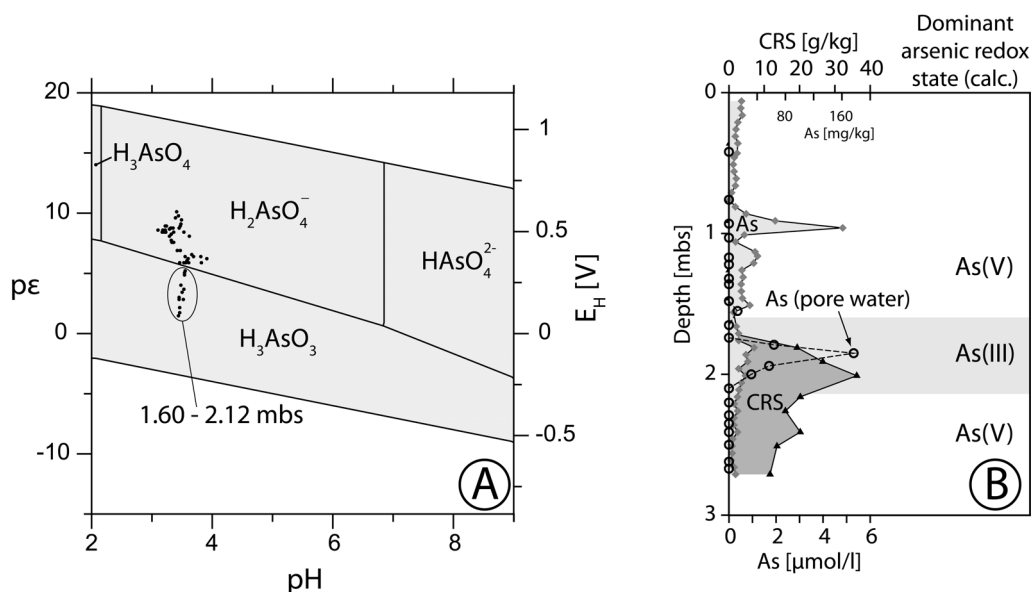
Below 1.48 mbs at the redoxcline the pore water in core TLD is undersaturated with respect to K-, Na- and H-jarosite (Fig. 5-10). Peaks in the pore water profiles of Fe and the K/Cl (maximum at 1.55 mbs) and  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios indicate the release of these elements from the soil. Hence, the reductive dissolution of jarosite (e.g. Bridge and Johnson, 1998; Jones et al., 2006) appears to be the source of these pore water peaks. The peak in pore water K/Na ratio indicates a source enriched in K vs. Na compared to the background pore water composition. Unfortunately, there are no SEM-EDS data for this depth interval. However, the jarosite phase observed at 0.96 mbs is enriched in K with a K:Na-ratio of 6.4, which is in agreement with the proposed source to be enriched in K vs. Na. A pronounced peak in pore water Na is not to be expected since the concentration of Na is much higher than that of K and therefore the relative increase is much lower compared to K. If the jarosite at this depth also contains Pb and As, a peak in pore water concentrations of both elements should be expected.



**Fig. 5-10:** Saturation indices for H-Jarosite, Na-Jarosite and K-Jarosite, pore water Fe, K/Cl,  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ , K/Na and solid phase Sr/Ti, Na/Ti, K/Ti and total S in core TLD.

Since lead was below limit of quantification in all pore waters of core TLD, the assumption could not be evaluated in the case of Pb. Arsenic shows only a minor peak at 1.55 mbs (Fig. 5-11-B) which could be due to two different causes. First, no distinct solid phase enrichment of As is observed at the depth of pore water peaks. Therefore the jarosite in this part of the core might not be enriched in As. Second, under the given  $p\epsilon$ /pH-conditions the dominant arsenic species is arsenate (As(V), Fig. 5-11-A). Arsenate is efficiently adsorbed to jarosite even at highly acidic pH (Asta et al., 2009) which implies that it could be adsorbed to residual jarosite.

A major pore water As-peak occurs at 1.85 mbs. The  $p\epsilon$ /pH-diagram indicates that the dominant As-species changes from As(V) to As(III) at 1.6 mbs (Fig. 5-11-A and B). The occurrence of the peak below the As(III)/As(V) redox boundary suggests that the reduction of As(V) to As(III) is the reason for As release to the pore water. This also implies that there needs to be a source for arsenate. This source could be the oxidation of As-bearing pyrite under more oxidizing conditions (e.g. during dry season) and the subsequent dissolution of the oxidation products under reducing conditions. Arsenate is easily adsorbed to goethite, ferrihydrite, schwertmannite and jarosite at acidic pH (Asta et al., 2009; Burton et al., 2009; Raven et al., 1998) and could be released by the (reductive) dissolution of these compounds. The released As(V)



**Fig. 5-11:** (A) Partial  $p\epsilon$ /pH diagram of the systems As-H<sub>2</sub>O. Calculated with PhreePlot using a hunt and track approach (Kinniburgh and Cooper, 2004). As=10<sup>-5</sup> mol/l. pH 2-9. Filled circles denote  $p\epsilon$ /pH conditions in core TLD. (B) CRS, As (solid phase) and pore water concentrations of As in core TLD. The  $p\epsilon$ /pH-conditions in the shaded area plot in the stability field of H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (As III).

could in turn be reduced to As(III). However, there are no peaks in Fe or SO<sub>4</sub>/Cl which would indicate dissolution of these compounds. Furthermore, there is a high CRS-content (19.3 g/kg), a lack of oxidative mottles and reductive colors were observed (Fig. 5-2 and Fig. 5-3). However, it cannot be ruled out that the co-occurrence of As, Ni and Co in the pore water at 1.85 mbs could also be caused by the dissolution/reduction of oxidation products (see also section 5.3.2.1).



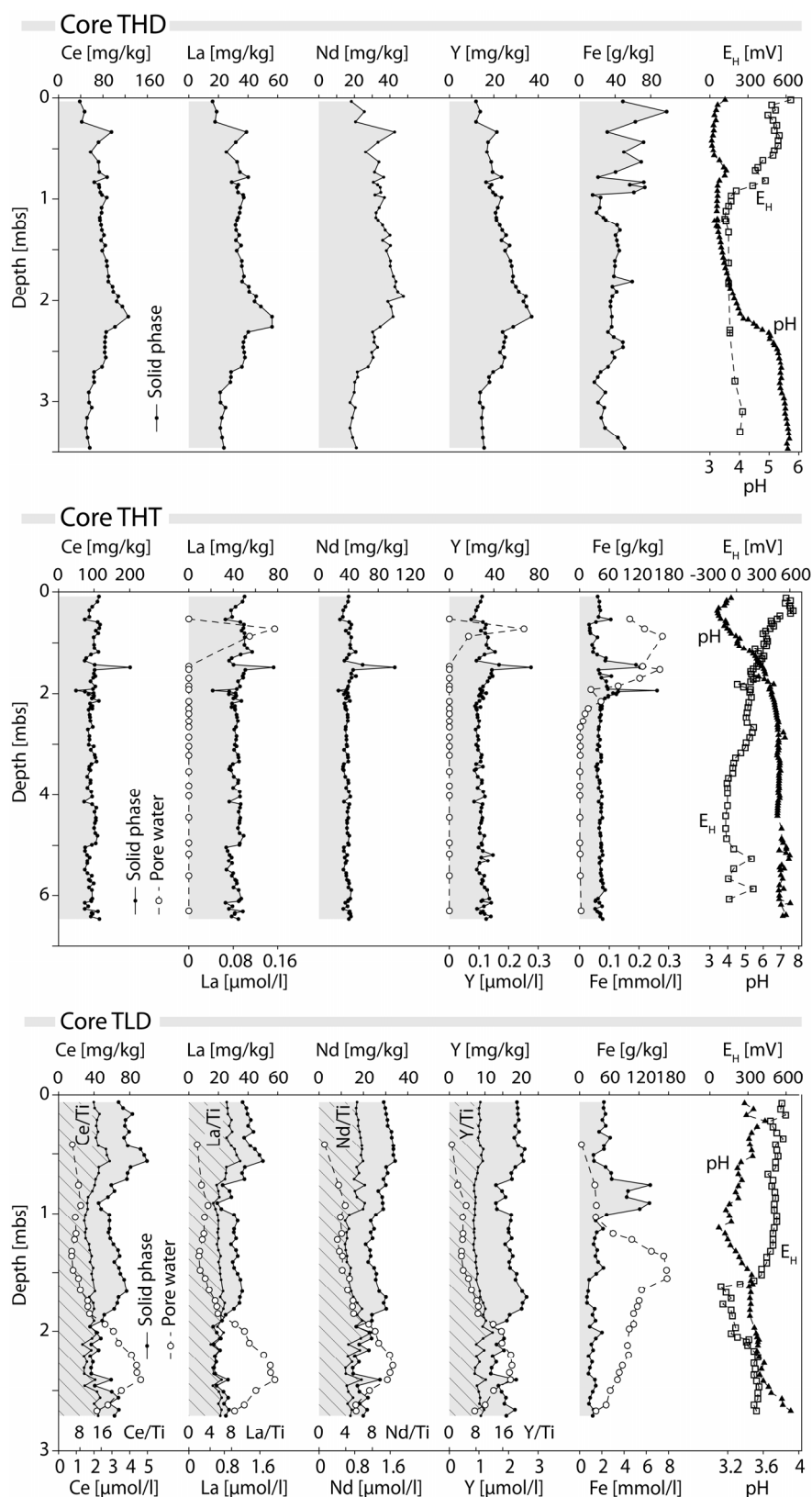
A further possible mechanism that could cause the As-peak is the reduction of arsenate at the surface of a mineral followed by desorption of the reduced arsenite. Zobrist et al. (2000) showed that arsenate adsorbed to ferrihydrite can be reduced to arsenite mediated by *Sulfurospirillum barnesii* without the dissolution of the ferrihydrite. However, also pyrite has to be considered as sorbent since high amounts of CRS are present at the depth of the As-peak. Arsenite adsorption at pyrite surfaces is low under acidic conditions since the adsorption edge is around pH 5 (Bostick and Fendorf, 2003). For arsenate adsorption on pyrite there are only few studies, however, Zouboulis et al (1993) found arsenate to be efficiently adsorbed by pyrite fines under acidic conditions while arsenite adsorption was much lower. For arsenite, this is in agreement with the results obtained by Bostick and Fendorf (2003). The reduction of arsenate to arsenite could proceed via various pathways. Studies by Rochette et al. (2000) revealed that arsenate can be efficiently reduced by sulfide in acidic media. Therefore, the sulfide released by the proposed dissolution of trace metal monosulfides could fuel the reduction of As(V) and enhance the observed release of As.

### 5.3.3 Authigenic enrichments of REEs

#### 5.3.3.1 Authigenic enrichments of REEs at elevated pH

In the cores THD and THT there are distinct enrichments of La, Ce, (Nd) and Y below the redoxcline (THD) or in a transition zone (THT) (Fig. 5-12). In core THD the enrichments are located in a zone with increasing pH deep in the reduced subsoil. In core THT the enrichments are located in a transition zone with increasing pH between the oxidized topsoil and the reduced subsoil. Generally, under acidic conditions La, Ce, Nd and Y are leached from the topsoil and form authigenic enrichments at higher pH whereas the pH acts as a major governing factor for the distribution of REE (Åström and Corin, 2003; Bau, 1999; Verplanck et al., 2004; Welch et al., 2009). The enrichment of La in this type of transition zones in acid sulfate soils has been described by Åström (2001). In the profiles studied by Åström (Åström, 1998; Åström, 2001) the enrichments coincide with enrichments in Zn, Ni and Co.

In core THT the peaks of La, Ce, Nd and Y coincide with a peak in Fe-content and the Zn-maximum at 1.49 mbs at pH 6 (Fig. 5-12) whereas the REE-peaks are more pronounced than those of Zn, Ni and Co. The core description reveals iron mottles and the pore water data illustrate that there is a sink for Y and La at this depth (Ce and Nd are below limits of quantification). The coinciding occurrence of these REE with Fe, the lack of CRS and the depletion from the pore water suggest a possible scavenging by Fe-oxyhydroxides (Bau, 1999; Verplanck et al., 2004). This is in agreement with the adsorption edge for REE adsorbed on Fe-oxyhydroxides which is between pH 5 and 6 (Bau, 1999; Verplanck et al., 2004). In the case of Fe-oxyhydroxides being the dominant sorbent, the relative enrichment in the solid phase should vary between La, Y, Ce and Nd. This is due to a fractionation effect since under



**Fig. 5-12:** Redox potential ( $E_H$ ), pH and total element concentrations/contents of Ce, La, Nd, Y and Fe in the cores THD, THT and TLD. Filled plots are solid phase profiles, open circles with dashed lines are pore water profiles (no pore water data available for core THD).

the given conditions heavier REE have a higher affinity to the Fe-oxyhydroxides than lighter ones (Bau, 1999; Verplanck et al., 2004). Bau (1999) determined the apparent bulk distribution coefficients between Fe-oxyhydroxides and the surrounding solution:

$${}_{\text{app}}D^{\text{REE}} [\text{REE}]_{\text{Fe-oxyhydroxide}} / [\text{REE}]_{\text{solution}} \quad [5-5]$$

The distribution coefficients are  ${}_{\text{app}}D^{\text{La}} < {}_{\text{app}}D^{\text{Y}} < {}_{\text{app}}D^{\text{Ce}} < {}_{\text{app}}D^{\text{Nd}}$  at pH 6. Hence, Nd should be enriched the most and La the least at pH 6 if the same relative share of each element is leached from the topsoil. To test this assumption, an enrichment factor (EF) was calculated according to:

$$\text{EF}_{\text{REE}} = [\text{REE}]_{\text{enrichment}} / [\text{REE}]_{\text{background}} \quad [5-6]$$

$[\text{REE}]_{\text{enrichment}}$  is the maximum concentration in the corresponding peak and  $[\text{REE}]_{\text{background}}$  the mean of the concentration from 0-1.36 mbs. The enrichment factors are  $\text{EF}_{\text{La}} (1.67) < \text{EF}_{\text{Ce}} (2.04) < \text{EF}_{\text{Y}} (2.49) < \text{EF}_{\text{Nd}} (2.63)$ . As assumed, La is the least enriched and Nd the most enriched element. However, the  $\text{EF}_{\text{Ce}}$  should be higher than  $\text{EF}_{\text{Y}}$ . This discrepancy could be explained by an oxidative scavenging of Ce at low pH (<5) (Bau, 1999) which might occur above the enrichment zone. However, it cannot be ruled out that these variations also reflect differences in leaching intensities between these elements.

Unlike in core THT, in core THD there is a clear spatial separation between the enrichments of the trace metals and REE. While the trace metal enrichments are located in the vicinity of the redoxcline, the REE-enrichments are observed at the depth where a sharp rise in pH occurs (2.16 mbs) and the enrichments are less distinct than in core THT. The concentrations of La, Y, Ce and Nd in the reduced subsoil increase steadily with increasing pH down to the enrichment zone. The maximum is located at a depth where the pH rises above 4 (2.16 mbs). This illustrates that the pH appears to be the governing factor for the formation of REE-enrichments in core THD. Due to a lack of Fe-oxyhydroxides in the reduced subsoil, the REE are likely to be adsorbed to organic debris or clay minerals instead.

In core TLD there are no pronounced enrichments in REE in the reduced subsoil. However, the pH is below 4 throughout the whole core and the major enrichment in core THD occurs at a depth where the pH exceeds 4.

### 5.3.3.2 Authigenic enrichments of REEs under acidic conditions

Besides the enrichments in zones with increasing pH, there are enrichments of REE in the oxidized soil column in the cores THD (ca. 0.33 mbs) and TLD (ca. 0.50 mbs) under acidic conditions (pH<3.5, Fig. 5-12). Since adsorption of REE to Fe-oxyhydroxides is low under acidic conditions (Bau, 1999), another sequestration process is likely to govern the formation of these enrichments.

Several studies showed that REE can be incorporated into jarosite (Dutrizac, 2004; Welch et al., 2009; Welch et al., 2007). Welch et al. (2007) found that the jarosite used in their study was enriched in light REE. In another study Welch et al. (2009) proposed that pore water REEs were most likely to originate from jarosite dissolution in the studied acid sulfate soil setting.

The incorporation of REE into jarosite cannot be ruled out. However, the major jarosite occurrences are not associated with REE-enrichments. Furthermore, there are no pore water peaks of REE coinciding with the coupled K/Fe/SO<sub>4</sub>-release in core TLD at 1.55 mbs (Fig. 5-12 and Fig. 5-10) which is likely caused by reductive jarosite dissolution (see section 5.3.2.4). Therefore, the dissolution of jarosite is not causing the release of La, Ce, Nd or Y in relevant amounts. Thus the observed pore water patterns of REEs in core TLD are more likely to reflect leaching from the sediment as shown for e.g. Ca (Fig. 5-3).

In core THD the peak in REE is more distinct and coincides with a black organic rich clay layer between 0.31-0.34 mbs. This suggests a possible scavenging by organic compounds. Pourret et al. (2007) showed that REE are efficiently complexed by humic acid (HA) even at low pH. In their experiments, 80% of the total La was complexed at pH 3 and 100% at pH 4 at high concentrations of HA. Hence, REE are possibly scavenged by humic compounds at this depth.

In summary, the overall controls on REE cycling are the pH, governing adsorption and leaching, and the availability of potent sorbents. Jarosite appears not to be a major factor for the formation of REE-enrichments in the studied cores though jarosite could be a repository for REE as shown by Welch et al. (2009; 2007).

## 5.4 Conclusions

Trace metals and REE are subject to intensive cycling in acid sulfate soils of the Mekong River Delta. The leaching under acidic oxidizing conditions induces a flux of trace metals and REE into the subsoil, where these elements are immobilized and form authigenic enrichments. Our data and results of modeling show that the pH is not necessarily the primary governing factor for the formation of authigenic trace metal enrichments of e.g. (As), Co, Cu, Ni, Pb und Zn. In at least two of the three studied cores these elements are most probably immobilized by direct precipitation as barely soluble sulfides, which is less perceptive to pH than e.g. adsorption. This is supported by the observed depth-related enrichment pattern of these trace metals, which follows the solubility products of the corresponding trace metal monosulfides, and the release of Co and Ni at the depth of the trace metal enrichments in core TLD. However, the incorporation of these trace metals into ironsulfides cannot be completely ruled out though it is very unlikely, since the observed pyrite at the depth of the trace metal

enrichments does not contain substantial amounts of these trace elements. Arsenic and lead show a deviant behavior compared to other trace metals. They are also sequestered during jarosite precipitation to form Pb-As-jarosites. However, jarosite does not appear to be a major sink for other trace metals and REE in the studied cores. Arsenic is additionally mobilized in the reduced subsoil below the As(V)/As(III)-redox boundary.

While the major sink for Co, Ni and Zn appears to be less perceptive to pH, the pH and the availability of potent sorbents are the major governing factor for the sequestration of REE in these soils. Therefore, a distinct spatial separation between trace metal and REE-enrichments could be observed under reducing conditions.

It is vitally important to understand the controls and governing factors for the mobility of trace elements in acid sulfate soils. The presented findings provide further insights into the behavior of trace elements in acid sulfate soils and will help to assess possible impacts on soil and water, especially in acidified reducing systems.

## 5.5 Acknowledgements

We would like to thank S. Pape, S. Siemer and K. Enneking for technical support in the lab. Furthermore, we would like to thank the local Vietnamese authorities who supported us during fieldwork. This study was funded by the Senator of Environment, Construction, Traffic and Europe of the City of Bremen within the frame of the Economic Action Fond - Section Ecology (WAP) and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, project HA4317\2-1).

## 5.6 References

- Akira, Y., 2005. Zoning for risk assessment of water-related natural disasters in the Mekong Delta, PhD thesis, Can Tho University, Can Tho, Vietnam, 130 pp.
- Alberto, M.C.R. et al., 2000. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. *Chemosphere - Global Change Science*, 2(1): 57-63.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/ PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 Users's Manual.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M. and Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3): 965-972.
- Åström, M., 1998. Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochemistry*, 13(5): 607-617.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175(3-4): 249-258.

- Åström, M. and Björklund, A., 1995. Impact of acid sulfate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 55(1-3): 163-170.
- Åström, M. and Corin, N., 2003. Distribution of rare earth elements in anionic, cationic and particulate fractions in boreal humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Water Research*, 37(2): 273-280.
- Åström, M. and Spiro, B., 2000. Impact of Isostatic Uplift and Ditching of Sulfidic Sediments on the Hydrochemistry of Major and Trace Elements and Sulfur Isotope Ratios in Streams, Western Finland. *Environmental Science and Technology*, 34: 1182-1188.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K., 1991. User's Manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, USGS Open-File Report 91-183.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 67-77.
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K. and Åström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4): 1268-1281.
- Bostick, B.C. and Fendorf, S., 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 909-921.
- Bridge, T.A.M. and Johnson, D.B., 1998. Reduction of Soluble Iron and Reductive Dissolution of Ferric Iron-Containing Minerals by Moderately Thermophilic Iron-Oxidizing Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64(6): 2181-2186.
- Brinkman, R., Nguyen Bao, V., Tran Kim, T., Do Phuoc, H. and van Mensvoort, M.E.F., 1993. Sulfidic materials in the western Mekong delta, Vietnam. *CATENA*, 20(3): 317-331.
- Burton, E.D. et al., 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 43(24): 9202-9207.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Johnston, S.G. and Hocking, R.K., 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. *Chemical Geology*, 253(1-2): 64-73.
- Bush, R.T., McGrath, R. and Sullivan, L.A., 2004. Occurrence of marcasite in an organic-rich Holocene estuarine mud. *Australian Journal of Soil Research*, 42(6): 617-621.
- Dent, D.L., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development. Publ. 39, Int. Inst. Land Reclamation and Development, Wageningen, Netherlands
- Dent, D.L. and Pons, L.J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma*, 67(3-4): 263-276.
- Dixon, J.B., Hossner, L.R., Senkayi, A.L. and Egashira, K., 1982. Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation. In: J.A. Kittrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), *Acid Sulfate*

- Weathering. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 169-191.
- Dutrizac, J.E., 1983. Factors affecting alkali jarosite precipitation. *Metall. Trans., B* 14B: 531-539.
- Dutrizac, J.E., 2004. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy*, 73(1-2): 11-30.
- Dutrizac, J.E. and Kaiman, S., 1976. Synthesis and properties of jarosite-type compounds. *Can Mineral*, 14(2): 151-158.
- Fanning, D.S., Snow, P.A., Rabenhorst, M.C. and El Desoky, M.A., 1986. Evidence of eluviation-illuviation of sulfur and heavy metals in sulfaquepts in recent Baltimore Harbor (MD) dredged materials. In: H. Dost (Editor), *Selected Papers of the Dakar Symposium on Acid Sulphate Soils* Dakar, Senegal, January, 1986. ILRI Publication, pp. 38-48.
- Glasby, G.P. and Schulz, H.D., 1999. Eh ph Diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As Under Seawater Conditions: Application of two new Types of Eh ph Diagrams to the Study of Specific Problems in Marine Geochemistry. *Aquatic Geochemistry*, 5(3): 227-248.
- Gröger, J., Franke, J., Hamer, K. and Schulz, H.D., 2009. Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(1): 17-27.
- Hori, K. and Saito, Y., 2007. An early Holocene sea-level jump and delta initiation. *Geophysical Research Letters*, 34: L18401, doi:10.1029/2007GL031029.
- Husson, O., 1998. Spatio-temporal variability of acid sulphate soils in the plain of reeds, Vietnam : impact of soil properties, water management and crop husbandry on the growth and yield of rice in relation to microtopography. Dissertation Thesis, Wageningen University, Wageningen, 198 pp.
- Husson, O., Verburg, P.H., Phung, M.T. and Van Mensvoort, M.E.F., 2000. Spatial variability of acid sulphate soils in the Plain of Reeds, Mekong delta, Vietnam. *Geoderma*, 97(1-2): 1-19.
- Jean, G.E. and Bancroft, G.M., 1986. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1455-1463.
- Johnston, S.G. et al., 2010. Arsenic Mobilization in a Seawater Inundated Acid Sulfate Soil. *Environmental Science & Technology*, 44(6): 1968-1973.
- Jones, E.J.P., Nadeau, T.-L., Voytek, M.A. and Landa, E.R., 2006. Role of microbial iron reduction in the dissolution of iron hydroxysulfate minerals. *J. Geophys. Res.*, 111(G1): G01012.
- Kinniburgh, D.G. and Cooper, D.M., 2004. Predominance and Mineral Stability Diagrams Revisited. *Environmental Science & Technology*, 38(13): 3641-3648.
- Kinniburgh, D.G. and Cooper, D.M., 2009. Phree Plot - Creating graphical output with PHREEQC. Manual. <http://www.phreeplot.org/>.
- Kornicker, W.A. and Morse, J.W., 1991. Interactions of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8): 2159-2171.

- Madsen, H.B., Jensen, N.H., Jakobsen, B.H. and Platou, S.W., 1985. A method for identification and mapping potentially acid sulfate soils in Jutland, Denmark. *Catena*, 12: 363-371.
- März, C., Hoffmann, J., Bleil, U., de Lange, G.J. and Kasten, S., 2008. Diagenetic changes of magnetic and geochemical signals by anaerobic methane oxidation in sediments of the Zambezi deep-sea fan (SW Indian Ocean). *Marine Geology*, 255(3-4): 118-130.
- Meijboom, F. and van Noordwijk, M., 1991. Rhizon soil solution samplers as artificial roots. In: E.H. L. Kutschera, E. Lichtenegger, H. Persson, and M. Sobotnik (Editor), *Root ecology and its practical application 3. ISRR Symposium. Verein für Wurzelforschung*, A-9020 Klagenfurt Austria.
- Minh, L.Q., Tuong, T.P., van Mensvoort, M.E.F. and Bouma, J., 1997a. Contamination of surface water as affected by land use in acid sulfate soils in the Mekong River Delta, Vietnam. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 61(1): 19-27.
- Minh, L.Q., Tuong, T.P., van Mensvoort, M.E.F. and Bouma, J., 1997b. Tillage and water management for riceland productivity in acid sulfate soils of the Mekong delta, Vietnam. *Soil and Tillage Research*, 42(1-2): 1-14.
- Moormann, F.R., 1961. General Soil Map (Republic of Viet Nam). In: M.o. Agriculture (Editor). National Geographic Service of Viet Nam, Dalat.
- Morse, J.W. and Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3373-3378.
- Nguyen, H.C., 1993. Geo-pedological study of the Mekong Delta. *Southeast Asian Studies*, 31(2): 158-186.
- Nguyen, V.L., Ta, T.K.O. and Tateishi, M., 2000. Late Holocene depositional environments and coastal evolution of the Mekong River Delta, Southern Vietnam. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(4): 427-439.
- Nordstrom, D.K. and Archer, D.G., 2002. Arsenic Thermodynamic Data and Environmental Geochemistry. In: A.H. Welch and K.G. Stollenwerk (Editors), *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 1-26.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. and U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, p., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 99-4259.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A., 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*, 243(1-2): 128-141.
- Proske, U. et al., 2010. The palaeoenvironmental development of the northeastern Vietnamese Mekong River Delta since the mid Holocene. *The Holocene*, 20(8): 1257-1268.



- Proske, U., Hanebuth, T.J.J., Gröger, J. and Diêm, B.P., in press. Late Holocene sedimentary and environmental development of the northern Mekong River Delta, Vietnam. *Quaternary International*, In Press, Corrected Proof.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H., 1998. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3): 344-349.
- Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I., Dutrizac, J.E. and Jambor, J.L., 1986. Hydronium ion in the alunite-jarosite group. *Can Mineral*, 24(3): 435-447.
- Ritsema, C.J., van Mensvoort, M.E.F., Dent, D.L., Tan, Y., van den Bosch, H. and van Wijk, A.L.M., 2000. Acid sulfate soils. In: M.E. Sumner (Editor), *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 121-154.
- Rochette, E.A., Bostick, B.C., Li, G. and Fendorf, S., 2000. Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide. *Environmental Science & Technology*, 34(22): 4714-4720.
- Roland, G.W., 1968. The system Pb-As-S. *Mineralium Deposita*, 3(3): 249-260.
- Sakamoto, T. et al., 2007. Detecting temporal changes in the extent of annual flooding within the Cambodia and the Vietnamese Mekong Delta from MODIS time-series imagery. *Remote Sensing of Environment*, 109(3): 295-313.
- Savage, K.S., Bird, D.K. and O'Day, P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215(1-4): 473-498.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T. and Kölling, M., 2005. Rhizon sampling of pore waters near the sediment/water interface of aquatic systems *Limnology and Oceanography Methods*, 3: 361-371.
- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Wright, K. and Hudson-Edwards, K.A., 2006. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229(4): 344-361.
- Sohlenius, G. and Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma*, 122: 167-175.
- Stanley, D.J. and Warne, A.G., 1994. Worldwide initiation of Holocene marine deltas by deceleration of sea-level rise. *Science* 265: 228-231.
- Stumm, E. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. Wiley and Sons, New York, pp. 1022.
- Ta, T.K.O. et al., 2002a. Sediment facies and Late Holocene progradation of the Mekong River Delta in Bentre Province, southern Vietnam: an example of evolution from a tide-dominated to a tide- and wave-dominated delta. *Sedimentary Geology*, 152(3-4): 313-325.
- Ta, T.K.O. et al., 2002b. Holocene delta evolution and sediment discharge of the Mekong River, southern Vietnam. *Quaternary Science Reviews*, 21(16-17): 1807-1819.

- Tamura, T. et al., 2009. Initiation of the Mekong River delta at 8 ka: evidence from the sedimentary succession in the Cambodian lowland. *Quaternary Science Reviews*, 28(3-4): 327-344..
- Tin, N.T. and Wilander, A., 1995. Chemical conditions in acidic water in the Plain of Reeds, Viet Nam. *Water Research*, 29(5): 1401-1408.
- Ton, T.C., Nguyen, C.P., Nguyen, V.N., Tran, A.P. and Pham, Q.K., 1990. Soil Map of the Mekong Delta. National Institute of Agricultural Planning and Projection (NIAPP), Viet Nam. Ivestational State Program in Mekong Delta - 2nd Period (60-B).
- Tri, L.Q. and van Mensvoort, M.E.F., 2004. Decision trees for farm management on acid sulfate soils, Mekong Delta, Viet Nam. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 671-684.
- Tuong, T.P., 1993. An overview of water management of acid sulphate soils. In: D. Dent and M.E.F. Van Mensvoort (Editors), *Selected Papers of the Ho Chi Minh City Symposium on Acid Sulphate Soils (March 1992)*, Ho Chi Minh City, Vietnam, pp. 425.
- van Breemen, N., 1973. Soil forming processes in acid sulphate soils. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-I, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 66-130.
- van Oploo, P., White, I., Ford, P., Melville, M.D. and Macdonald, B.C.T., 2008. Pore water chemistry of acid sulfate soils: Chemical flux and oxidation rates. *Geoderma*, 146(1-2): 32-39.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. and Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8): 1339-1354.
- Voigt, S., Szargan, R. and Suoninen, E., 1994. Interaction of copper(II) ions with pyrite and its influence on ethyl xanthate adsorption. *Surface and Interface Analysis*, 21(8): 526-536.
- Welch, S.A., Christy, A.G., Isaacson, L. and Kirste, D., 2009. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 44-64.
- Welch, S.A., Christy, A.G., Kirste, D., Beavis, S.G. and Beavis, F., 2007. Jarosite dissolution I -- Trace cation flux in acid sulfate soils. *Chemical Geology*, 245(3-4): 183-197.
- Zobrist, J., Dowdle, P.R., Davis, J.A. and Oremland, R.S., 2000. Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate. *Environmental Science & Technology*, 34(22): 4747-4753.
- Zouboulis, A.I., Kydros, K.A. and Matis, K.A., 1993. Arsenic(III) and Arsenic(V) Removal from Solutions by Pyrite Fines. *Separation Science and Technology*, 28(15): 2449 - 2463.

# 6 | A guideline for the assessment of potential acid sulfate soils (PASS) affected by construction works in Northern Germany

---

Jens Gröger<sup>A</sup>, Joachim Blankenburg<sup>B</sup> and Kay Hamer<sup>A</sup>

<sup>A</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

<sup>B</sup>Geological Survey of Bremen, Germany  
Email [jblankenburg@gdffb.de](mailto:jblankenburg@gdffb.de)

Summary of the content and purpose of the  
Guideline for the Senator of Environment, Civil Engineering, Transportation and  
Europe (SUBVE), Federal state of Bremen

(‘Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von  
Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen’)

## Abstract

In recent years, the excavation and oxidation of potential acid sulfate soils during construction works has become an issue of growing importance in Northern Germany. This and the widespread occurrence of potential acid sulfate fen peats required the development of adequate assessment strategies which are also applicable to organic soils. Hence, a guideline for the assessment of potential acid sulfate soils was developed. The guideline covers all fields from pre-survey and sampling to laboratory analysis and assessment. It contains both methods and strategies adapted from existing regulations, and new approaches and methods. The guideline is currently being evaluated. The experience gained shall be implemented in later versions of this guideline for further improvement.

## 6.1 Introduction

In the coastal lowlands of Northern Germany the occurrence of potential acid sulfate soils is an important environmental issue. Besides pyrite-bearing marsh soils, pyritic fen peats are a common soil type. The bearing capacity of these materials is often insufficient for construction. For highway or other construction purposes the soil often has to be excavated and backfilled with sand. Therefore, in recent years large amounts of potential acid sulfate materials have been excavated and aerated during construction works. Upon oxidation of the pyritic material acidic metalliferous leachates are released which imply risks for both ground- and surface-waters. The properties of the oxidized materials inhibit any reuse as fill material or in technical constructions (e.g. in dikes) without pretreatment. Even after treatment with a neutralizing agent (e.g. carbonates) the high sulfate concentrations in the leachates limit reuse due to German regulations.

The frequent occurrence of negative effects by potential acid sulfate soils (PASS) in Northern Germany over the last decade required the development of adequate assessment strategies. A guideline for assessing PASS was developed (Gröger et al. 2009b, currently in German only) at the University of Bremen in cooperation with the Geological Survey of Bremen. It contains both methods and strategies adapted from existing regulations (e.g. Ahern et al. 1998, Ahern et al. 2004) and new approaches and methods. Additionally, the guideline was designed to fit the requirements implied by the occurrence of potential acid sulfate fen peats in Northern Germany.

## 6.2 Assessment approach

The guideline was designed to assess possible impacts by PASS. It covers all fields from pre-survey and sampling to laboratory analysis and assessment. The main strategy is to avoid or minimize disturbances. Additionally, in order to avoid unnecessary disposal of unaffected materials, a soil management is proposed, separating oxic non-acidic topsoil from potential acid sulfate subsoil at the construction site.

The focus of the guideline is currently put on PASS. Treatment options for active acid sulfate soils (AASS) will be included in later versions. Currently, according to German regulations, AASS have properties which inhibit reuse and have to be disposed. Environmentally and economically sound disposal/treatment options are therefore required.

## 6.3 Analytical methods and assessment

Since in Northern Germany pyritic fen peats are a common soil type, methods involving peroxide digestion are not feasible for assessment. The acid-producing potential (APP) might be significantly overestimated due to the oxidation of organic sulfur compounds (Ahern et al. 2004, Ward et al. 2002). In some of these peats up to 50% of total sulfur is non-chromium-reducible (and does not generate significant amounts of acidity upon aeration). Hence, the quantification of the APP is performed by chromium reducible sulfur (CRS) analysis as CRS comprises predominantly reduced inorganic sulfur species (Canfield et al. 1986). CRS already is a common method for APP determination in acid sulfate soils (Sullivan et al. 2000, Ahern et al. 2004, Burton et al. 2008). Within the frame of this project, the selectivity and performance of the CRS-method were improved (Gröger et al. 2009a). The improved method ensures the complete recovery of elemental sulfur in the CRS-distillation.

The pyritic peats are often poor in or free of carbonate and the major share of acid neutralizing capacity (ANC) in these soils is most probably based on cation exchange. However, the ANC is sufficient to buffer acidity released from the oxidation of up to 1 wt% pyrite. Since carbonate dissolution is not the dominant buffering process and therefore carbonate content not providing a valid estimate of ANC, the quantification of ANC requires a titrative approach. Common methods are the addition of a defined excess of acid followed by back-titration (Ahern et al. 2004) to a chosen reference pH, as well as discontinuous or pH-static titrations (Cremer and Obermann 1992). Since the rapid back titration method can lead to an overestimation of the ANC (Ahern et al. 2004), two conservative approaches were chosen for ANC-determination: A discontinuous batch-titration and a phstatic titration, both with a reference pH of 4. The samples are titrated in suspension for 48 hours without pretreatments like drying or grinding. At the end of the titration, the leachate is filtered and analyzed for Fe and

Mn. The precipitation of Fe(II) and Mn(II) can release further acidity which has to be accounted for.

The net acid neutralizing capacity  $ANC_N$  is calculated from the ANC determined by titration ( $ANC_T$ ), the acid-producing potential by inorganic sulfides ( $APP_{CRS}$ ) and the acid-producing potentials by Fe and Mn ( $APP_{Fe}$  and  $APP_{Mn}$ ) (Fig.6-1).

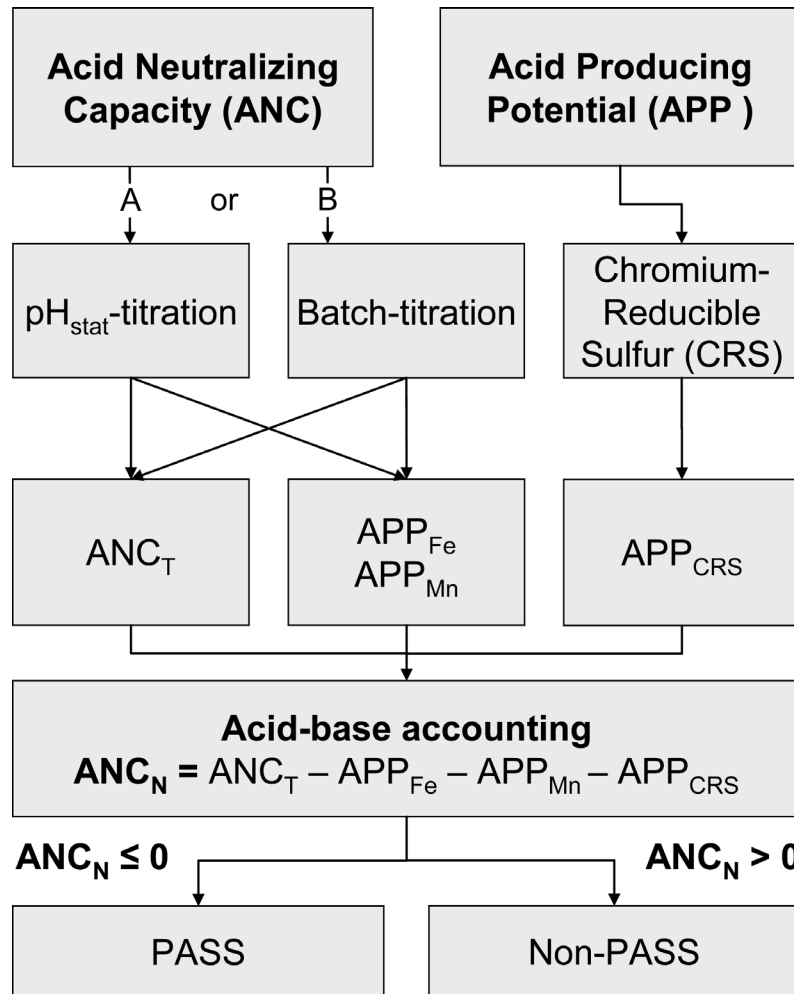


Fig. 6-1: Scheme of chemical analyses and acid-base accounting

Based on the performed analyses, the collected field data and the geological setting, an assessment can be performed, taking security factors into account. Characteristics having to be considered are e.g. the depth distribution of sulfides, the residual ANC after oxidation ( $ANC_N$ ) and the occurring sulfate release, even if a severe acidification is not to be expected.

## 6.4 Current status and outlook

The first version of the guideline was released in November 2009 (Gröger et al. 2009b, German only) and presented to the soil and water conservation services and

ministries of the environment of the federal states of Lower Saxony and Bremen. The guideline will be subjected to further testing under “real world”-conditions. The experience gained in this phase shall be implemented into later versions of the guideline for further improvement.

A critical issue is the safe disposal of PASS-materials. A favorable option is to prevent oxidation by subaquatic disposal (e.g. Dear et al. 2002). Hence, it has to be explored where a subaquatic disposal is possible in Northern Germany (e.g. in aquifers or water-saturated clays) and what the effects on groundwater quality might be (e.g. sulfate release, change of redox state). In order to facilitate this disposal option, a legal basis has to be developed for the subaquatic disposal of PASS materials.

Alternatively, upland disposal with neutralization and barrier systems has to be evaluated. However, the high sulfate concentrations in the runoff, even after neutralization, remain an important issue of groundwater protection.

## 6.5 Acknowledgements

This project was funded by the City of Bremen - Senator of Environment, Civil Engineering, Transportation and Europe (SUBVE).

## 6.6 References

- Ahern, CR, Ahern, MR, Powell, B (1998) Guidelines for Sampling and Analysis of Lowland Acid Sulfate Soils (ASS) in Queensland. Queensland Acid Sulfate Soils Investigation Team (QASSIT). Department of Natural Resources, RSC, Indooroopilly.
- Ahern, CR, McElnea, AE, Sullivan, LA (2004) Acid Sulfate Soils - Laboratory Methods Guidelines. Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland.
- Burton, ED, Sullivan, LA, Bush, RT, Johnston, SG, Keene, AF (2008) A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils. *Applied Geochemistry* 23, 2759-2766.
- Canfield, DE, Raiswell, R, Westrich, JT, Reaves, CM, Berner, RA (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* 54, 149-155
- Cremer, S, Obermann, P (1992) Mobilisierung von Schwermetallen in Porengewässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahren - Bd.6. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.

- Dear, SE, Moore, NG, Dobos, SK, Watling, KM, Ahern, CR (2002) Queensland acid sulfate soil technical manual - Soil Management Guidelines. Department of Natural Resources and Mines, Indooroopilly, Queensland, Australia.
- Gröger, J, Franke, J, Hamer, K, Schulz, HD (2009a) Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33 (1): 17-27
- Gröger, J, Hamer, K, Blankenburg, J (2009b) Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen [http://www.geochemie.uni-bremen.de/images/geochem/jgroeger/handlungsempfehlung\\_version1.1\\_e.pdf](http://www.geochemie.uni-bremen.de/images/geochem/jgroeger/handlungsempfehlung_version1.1_e.pdf)
- Sullivan, LA, Bush, RT, McConchie, DM (2000) A modified chromium-reducible sulfur method for reduced inorganic sulfur: optimum reaction time for acid sulfate soil. *Australian Journal of Soil Research* 38, 729-734.
- Ward, NJ, Sullivan, LA, Bush, RT, Lin, CX (2002) Assessment of peroxide oxidation for acid sulfate soil analysis. 1. Reduced inorganic sulfur. *Australian Journal of Soil Research* 40, 433-442.



# 7 | Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungs- potentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen

---

Jens Gröger<sup>A</sup>, Joachim Blankenburg<sup>B</sup> and Kay Hamer<sup>A</sup>

<sup>A</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

<sup>B</sup>Geological Survey of Bremen, Germany  
Email [jblankenburg@gdfb.de](mailto:jblankenburg@gdfb.de)

Guideline for the Senator of Environment, Civil  
Engineering, Transportation and Europe (SUBVE), Federal  
state of Bremen  
(2009)

Available online:

[http://www.geochemie.uni-bremen.de/images/geochem/jgroeger/handlungsempfehlung\\_version1.1\\_e.pdf](http://www.geochemie.uni-bremen.de/images/geochem/jgroeger/handlungsempfehlung_version1.1_e.pdf)

# Handlungsempfehlung

zur Bewertung des Versauerungspotentials von  
Aushubmaterial durch reduzierte anorganische  
Schwefelverbindungen

*- Version 1.1 -*

Dipl. Geow. Jens Gröger<sup>1</sup>  
Dr. Kay Hamer<sup>1</sup>  
Dr. Joachim Blankenburg<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fachbereich Geowissenschaften  
Universität Bremen  
Postfach 330440  
D-28334 Bremen

<sup>2</sup>Geologischer Dienst für Bremen (GDfB)

[Die Förderung des Projektes erfolgte durch das Land Bremen aus dem  
Förderprogramm Angewandte Umweltforschung AUF]

Bremen, 03.11.2009

## Inhaltsverzeichnis

7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	67
7.2	Darstellung der Problematik „Sulfatsaure Böden“ .....	68
7.3	Anwendungsbereich und Zweck .....	69
7.3.1	Anwendbarkeit .....	69
7.3.2	Allgemeine Hinweise .....	70
7.3.3	Art der Böden .....	70
7.3.3.1	Auftreten .....	70
7.3.3.2	Typische Erscheinungsformen .....	70
7.4	Vorerkundung / Kartenauswertung .....	71
7.5	Probenahme und Probenbehandlung /-lagerung .....	71
7.5.1	Obligatorische Messungen/Beschreibungen .....	71
7.5.2	Optionale Messungen .....	72
7.5.3	Probenanzahl und Beprobungsdichte .....	72
7.5.4	Art und Durchführung der Beprobung .....	73
7.6	Analytische Verfahren .....	74
7.7	Bewertung und Bewertungsgrundlagen .....	75
7.7.1	Säure-Base-Bilanzierung .....	75
7.7.2	Zusätzliche Bewertungskriterien und Gefahren .....	76
7.8	Vorschläge zum Bodenmanagement .....	77
7.8.1	Strategien zur Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs in potentiell sulfatsaure Böden .....	77
7.8.2	On-site Management von potentiell sulfatsauren Böden .....	77
7.8.3	Umlagerung von potentiell sulfatsauren Böden (off-site) .....	78
7.9	Analytischer Anhang .....	80
7.9.1	Bestimmung des Säurebildungspotential ( $SBP_{CRS}$ ) als chromreduzierbarer Schwefel (CRS) .....	80
7.9.1.1	Bestimmungsprinzip .....	80
7.9.1.2	Geräte und Reagenzien .....	80
7.9.1.2.1	Versuchsaufbau CRS-Destillationsanlage .....	81
7.9.1.2.2	Aufbau des Jones-Reduktors .....	82
7.9.1.2.3	Reagenzien .....	82
7.9.1.2.4	Herstellung der Lösungen .....	82
7.9.1.2.4.1	Cr(II)-Lösung .....	82
7.9.1.2.4.2	Zn-Acetat-Lösung .....	83
7.9.1.2.5	Probenvorbereitung .....	83
7.9.1.2.6	Durchführung .....	83
7.9.1.3	Quantifizierung: Iodometrische Bestimmung des chromreduzierbaren Schwefels .....	84
7.9.1.3.1	Reagenzien .....	84
7.9.1.3.2	Bestimmung des Titers der Jodlösung .....	84
7.9.1.3.3	Durchführung der Titration .....	85
7.9.1.4	Auswertung und Darstellung der Ergebnisse .....	85
7.9.2	Säureneutralisationskapazität, titrimetrisch ( $SNK_T$ ) .....	87
7.9.2.1	Batch-Verfahren (Diskontinuierliche Titration) .....	87
7.9.2.1.1	Beschreibung und Prinzip .....	87
7.9.2.1.2	Geräte und Reagenzien .....	87
7.9.2.1.3	Probenvorbereitung .....	88
7.9.2.1.4	Durchführung .....	88

7.9.2.1.4.3	Sonderfälle .....	88
7.9.2.1.4.4	Ende der Titration .....	89
7.9.2.2	pH <sub>stat</sub> -Titration.....	89
7.9.2.2.1	Beschreibung und Prinzip .....	89
7.9.2.2.2	Geräte und Reagenzien .....	90
7.9.2.2.3	Probenvorbereitung.....	90
7.9.2.2.4	Durchführung .....	90
7.9.2.2.4.5	Sonderfälle .....	91
7.9.2.2.4.6	Ende der Titration .....	91
7.9.2.3	Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.....	91
7.9.2.3.1	Berechnung der titrimetrischen Säureneutralisationskapazität (SNK <sub>T</sub> ) .....	91
7.9.2.3.2	Berechnung des Säurebildungspotentials durch Eisen(II) (SBP <sub>Fe</sub> ) .....	91
7.9.2.3.3	Berechnung des Säurebildungspotentials durch Mangan(II) (SBP <sub>Mn</sub> )..	92
7.10	Literaturverzeichnis .....	93
7.11	Anhänge.....	95

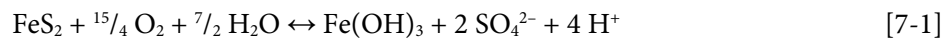
## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

$SBP_{CRS}$	Säurebildungspotential durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen (Kap 7.9.1)
$SBP_{Fe}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Eisen(II) (Kap. 7.9.2.3.2)
$SBP_{Mn}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Mangan(II) (Kap.7.9.2.3.3)
$SNK_T$	Titrimetrisch bestimmte Säureneutralisationskapazität (Kap. 7.9.2)
$SNK_N$	Rest-Säureneutralisationskapazität (Netto-SNK), die nach der Oxidation aller reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen verbleibt. Die $SNK_N$ ist die Differenz zwischen der titrimetrisch bestimmten Säureneutralisationskapazität ( $SNK_N$ ) und den Säurebildungspotentialen ( $SBP_{CRS}$ , $SBP_{Fe}$ , $SBP_{Mn}$ ). (Kap. 7.7.1)
CRS	Chromreduzierbarer Schwefel. (Kap 7.9.1)

## 7.2 Darstellung der Problematik „Sulfatsaure Böden“

In Norddeutschland treten in Niederungs- und Küstengebieten im wassergesättigten Untergrund von Böden oder Sedimenten häufig große Mengen an Eisensulfiden (meistens Pyrit) auf. Diese haben sich auf natürliche Weise in den letzten 8000 Jahren gebildet. Im wassergesättigten Bereich der Böden stellen sich häufig reduzierende Bedingungen ein. Hier kann Sulfat (z.B. aus Meer- oder Brackwasser) mit organischem Material zu Sulfid umgesetzt werden (Sulfatreduktion). Das gelöste Sulfid kann anschließend im Boden als Eisensulfid fixiert werden, sofern eine Eisenquelle vorhanden ist. Die gebildeten Eisensulfide sind stabil, solange reduzierende Bedingungen erhalten bleiben. Neben diesen anorganischen reduzierten Schwefelverbindungen, treten auch organische Schwefelverbindungen auf. Deren Säurebildungspotential gilt aber in sulfidreichen Böden als vernachlässigbar (Ahern et al., 2004).

Bei einem Aushub eines solchen Bodens und dem Kontakt mit Luftsauerstoff, werden die Eisensulfide oxidiert. Schematisch ist das im Folgenden an der Pyritoxidation dargestellt. Bei der Oxidation von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) werden pro Mol Pyrit 4 Mol Säure freigesetzt:



Übersteigt das Säurebildungspotential durch Eisensulfide die Säureneutralisationskapazität des Bodens, spricht man von einem **potentiell sulfatsauren Boden**. Durch Oxidation kann es auf diese Weise zu einer starken Versauerung des Bodens kommen. Ein **potentiell sulfatsaurer Boden** wird somit zu einem **effektiv sulfatsauren Boden**. Hierbei werden pH-Werte von pH 2-4 erreicht. Bei derartig niedrigen pH-Werten nimmt die Mobilität von Schwermetallen deutlich zu. Ebenso treten hohe Konzentrationen von Aluminium, die pflanzenschädigend wirken können, und hohe Sulfatkonzentrationen auf (oft mehrere 1000mg/l). Drainagewässer derartiger Böden können zusätzlich hohe Eisen(II)-Konzentrationen aufweisen. Auf diesem Weg wird Azidität aus dem Boden exportiert. Im Kontakt mit Sauerstoff, z.B. in einem Graben oder Vorfluter, wird das Eisen(II) oxidiert und als Eisenhydroxid ausgefällt. Hierbei wird weitere Säure freigesetzt, so dass der pH in den betroffenen Gewässern auf pH-Werte <4 absinken kann. Ein geogenes Material kann auf diese Weise Qualitäten eines Abfalls entwickeln.

**Definition: „Sulfatsaure Böden“**

verändert nach DOE (2003) und Pons (1973)

Sulfatsaurer Boden bezeichnet natürliche, z.B. in Niederungs- und Küstengebieten auftretende Böden und Sedimente (auch nach erfolgter Umlagerung durch Aushub, Aufspülen und dgl.), die relevante Mengen an Eisensulfiden (meistens Pyrit) aufweisen oder aufwiesen und durch oxidative Prozesse bei nicht ausreichender Säureneutralisationskapazität versauern, versauert sind oder versauern können. „Sulfatsaure Böden“ umfassen „potentiell sulfatsaure Böden“ und „effektiv sulfatsaure Böden“.

„Effektiv sulfatsaure Böden“ sind Böden, in denen die partielle oder vollständige Oxidation der enthaltenen Eisensulfide zu einer Säurefreisetzung geführt hat und der pH-Wert durch diese Säurefreisetzung und durch mangelnde Säureneutralisationskapazität  $\leq$  pH 4 ist. Der pH kann aber bei Umlagerung / Belüftung durch vorhandene Restmengen Pyrit oder durch Zersetzung von Oxidationsprodukten (z.B. Jarosit) noch weiter sinken.

„Potentiell sulfatsaure Böden“ sind Böden, in denen die Oxidation der vorhandenen Eisensulfide noch nicht oder nur in begrenztem Maße stattgefunden hat, so dass noch kein Abfall des pH-Werts auf oder unter pH 4 aufgetreten ist, die jedoch nach Oxidation (z.B. durch Belüftung/Inkubation) einen pH-Wert  $\leq$  4 aufweisen.

## 7.3 Anwendungsbereich und Zweck

Diese Handlungsempfehlung dient der Bewertung des durch Eisensulfide bedingten Versauerungspotentials von Bodenaushub. Sie soll es ermöglichen, vor einer Baumaßnahme eine sichere Abschätzung über das Versauerungspotential des anfallenden Aushubs zu erhalten.

### 7.3.1 Anwendbarkeit

Die hier vorgestellten Verfahren sind für die meisten Böden anwendbar. Sie sind jedoch nicht einsetzbar im Falle von Kiesen oder Festgesteinen. Die hier beschriebenen chemisch-analytischen Verfahren erlauben die Bewertung, ob der pH-Wert des Aushubs nach Belüftung, durch die Oxidation von Eisensulfiden, unter pH 4 fällt. Ein pH von 4 wurde als Referenz gewählt, da unterhalb von pH 4 die Schwermetallmobilität stark zunimmt und auch Aluminium pflanzenschädigende Konzentrationen erreichen kann. In bereits stark sauren Böden (pH<4) lässt sich mit diesen Verfahren nur abschätzen, ob eine weitere Versauerung durch Sulfidoxidation zu erwarten ist. Die Bewertung einer weiteren Versauerung eines sulfatsauren Bodens

(pH ist bereits  $<4$ ) z.B. durch die Zersetzung säurebildender Sulfate (z.B. Jarosit), ist nicht möglich.

Es ist zu beachten, dass es auch natürlich saure Milieus existieren, die nicht durch Sulfidoxidation entstanden sind. Ein Beispiel sind Hochmoore, die häufig pH-Werte zwischen 3-4 aufweisen, jedoch keine relevanten Mengen an Eisensulfiden enthalten oder zu einem früheren Zeitpunkt enthielten.

### 7.3.2 Allgemeine Hinweise

Es wird dringend empfohlen, bei geplanten Maßnahmen einen Sachverständigen hinzuzuziehen, der mit der Thematik „sulfatsaure Böden“ vertraut ist. Auf diese Weise lassen sich, unter Berücksichtigung der komplexen Prozesse, angemessene Probenzahlen gewährleisten und eine unnötige Entsorgung von nicht betroffenem Boden wird vermieden.

### 7.3.3 Art der Böden

#### 7.3.3.1 Auftreten

Böden mit den Eigenschaften sulfatsaurer Böden treten in Norddeutschland vor allem in Niederungsgebieten und hier vorrangig in Marsch- und Niedermoorregionen auf. Besonders gefährdet sind Gebiete in denen eine Verzahnung von organischen und klastischen Bestandteilen auftritt (Übergangsbereich Moor/Marsch und Geestrandbereich).

#### 7.3.3.2 Typische Erscheinungsformen

Potentiell sulfatsaure Böden können sehr verschiedenartig ausgeprägt sein. Zwei häufig in Norddeutschland auftretende Formen erscheinen als:

- Grauer, schluffiger Ton bis toniger Schluff mit organischen Bestandteilen (z.B. Schilffreste)
- Niedermooortorf mit Schlicklagen und/oder mit Kleiüberdeckung

Ein potentiell sulfatsaurer Boden kann auch in anderen Substraten entstehen, bei Vorhandensein einer Sulfatquelle (z.B. Meerwasser), reduzierbaren Eisenverbindungen und organischer Substanz. Ein effektiv sulfatsaurer Boden ist fast immer von potentiell sulfatsaurem Boden unterlagert.

Sehr problematisch sind potentiell sulfatsaure Sande. Bei Sanden reichen oft geringe Mengen an Sulfiden, um nach der Oxidation sehr niedrige pH-Werte zu erreichen, da Sande häufig eine äußerst geringe Säureneutralisationskapazität haben.



## 7.4 Vorerkundung / Kartenauswertung

Vor einer geplanten Maßnahme ist es ratsam, vorhandenes Kartenmaterial und vorhandene Bohrungsdaten auszuwerten (z.B. Bodenkarten, Bohrdatenbanken). Bodenkarten beziehen sich allerdings meistens nur auf die oberen 2 m ab Geländeoberkante (GOK). Die Böden darunter können z.B. in den Küstenmarschen deutlich anders ausgeprägt sein. Kartenwerke verschiedener Maßstäbe, die herangezogen werden können, sind u.a. Holozänbasiskarten, Karten der Geest/Marsch Verbreitung (Bodenlandschaften) und Karten der Maschenkartierung. Anhand der Holozänbasiskarten ist es möglich, Ablagerungsräume und -szenarien abzuleiten, die eng mit der Bildung sulfatsaurer Böden verbunden sind. In den Kartenwerken zur Marschenkartierung sind zusätzlich effektiv sulfatsaure Böden mit dem Auftreten von Maibolt (besteht u.a. aus Jarosit, ein Oxidationsprodukt von Pyrit) vermerkt. Effektiv sulfatsaure Böden werden häufig von potentiell sulfatsauren Böden unterlagert. Für Bremen sind Informationen aus der Baugrunderkarte (Ortlam und Schnier 1980) für die oberen 10 m zu entnehmen. Eine Überarbeitung der Karte findet zurzeit statt.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass Kartenwerke z.T. falsche oder widersprüchliche Informationen enthalten und damit nicht als einziges Kriterium für eine Vorbewertung dienen können.

## 7.5 Probenahme und Probenbehandlung /-lagerung

Die Beprobung und Auswertung sollte durch einen Sachverständigen ausgeführt werden. Die Empfehlungen für die Probenahme orientieren sich an Regelwerken australischer Umweltbehörden und -verwaltungen (Ahern et al. (1998), DOE (2006), EPA (1999)). In Australien ist die Problematik sulfatsaurer Böden weit verbreitet. Seit über 10 Jahren wird hier an Konzepten zum Umgang mit sulfatsauren Böden und deren Bewertung gearbeitet.

### 7.5.1 Obligatorische Messungen/Beschreibungen

Die Bodenprofile sind nach Kartieranleitung KA5 (AG Boden 2009a) in verkürzter Fassung nach „Geländeformblatt für Untersuchungen nach § 12 BBodSchV (Aufbringen von Materialien)“ (AG Boden 2009b) zu beschreiben. Obligatorische Felder sind in grau gehalten. Aufzuführen sind hier:

- Bodenart (Torf, Mineralboden, Bodenprofil etc.), Abschätzung der Korngröße, Farbe, Humusgehalt, Geruch, sichtbare Pflanzenreste (z.B. Schilf) etc.

- Beschreibung von Fleckungen, Hydromorphiemerkmalen (Feld 30, 31), vor allem strohgelbe Jarositflecken (aufzuführen als Beimengungen, Feld 47D)
- Fotos des Profils/Kerns
- Wasserstand unter GOF (Feld 53b) im Bohrloch und/oder in angrenzenden Gewässern (Wasserstand in Gewässern unter „Bemerkungen“ aufführen)
- Auftreten von Eisenfällungen in umgebenden Gräben/Gewässern (unter „Bemerkungen“)
- Salzsäure-Schnelltest mit 3% HCl (Carbonatgehalt (Feld 46) und säureflüchtige Sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch bei Kontakt des Bodens mit Salzsäure, aufzuführen unter „Bemerkungen“)

### 7.5.2 Optionale Messungen

Dringend wünschenswert ist es, folgende Parameter im Gelände zu bestimmen. Anhand dieser Parameter lässt sich die zu untersuchende Probenanzahl fallweise reduzieren.

- pH-Wert im Boden (Einstichmessung oder in Wasser (fest/flüssig = 1:5). Nicht in  $\text{CaCl}_2$  oder KCl messen.
- RedOx-Potential-Messungen im Boden (Einstichsonde)

Anhand der pH/Eh-Messungen und der Beschreibungen (siehe 7.5.1) kann durch einen Sachverständigen ausgewählt werden, welche der genommenen Proben untersucht werden müssen (nicht alle 25 cm, siehe 7.5.4). Wenn keine Messungen des pH/Eh-Werts durchgeführt wurden, folgt daraus in den meisten Fällen ein höheres Probenaufkommen.

### 7.5.3 Probenanzahl und Beprobungsdichte

Die Beprobungsempfehlungen gelten für Bodenproben, die durch Bohrung entnommen werden. Die Empfehlungen gelten nicht für Haufwerke. Das Bohrverfahren muss eine tiefenorientierte Probenahme zulassen, ohne den Boden stark zu verändern. Die Anzahl der Proben richtet sich dabei nach Art des geplanten Eingriffs und der betroffenen Fläche/Strecke. Unterschieden wird zwischen **linearen** und **nicht-linearen** Eingriffen. Lineare Eingriffe sind z.B. Leitungsbau oder Straßenbau. Nicht-lineare Eingriffe sind z.B. der Aushub von Baugruben. Die Empfehlungen zur Probenahme bei nicht-linearen Eingriffen sind in Tabelle 7-1 zu finden.

**Tabelle 7-1:** Empfehlungen für den Beprobungsumfang bei nicht-linearen Eingriffen (basierend auf Ahern et al. (1998), DOE (2006), EPA (1999))

Größe des Eingriffs	Erforderliche Bohrungen
Bis 1 ha	4
1-2 ha	6
2-3 ha	8
3-4 ha	10
>4 ha	2 pro ha

Die Verteilung der Bohrungen ist so anzulegen, dass diese möglichst repräsentativ sind. Hierzu sollten Bodenkarten konsultiert werden und Sachverständige hinzugezogen werden. Die Proben müssen eine repräsentative Teilprobe der beprobten Tiefe darstellen. Bei **linearen** Eingriffen wird empfohlen alle **50 m** eine Bohrung abzuteufen (Ahern et al. (1998), DOE (2006), EPA (1999)).

#### 7.5.4 Art und Durchführung der Beprobung

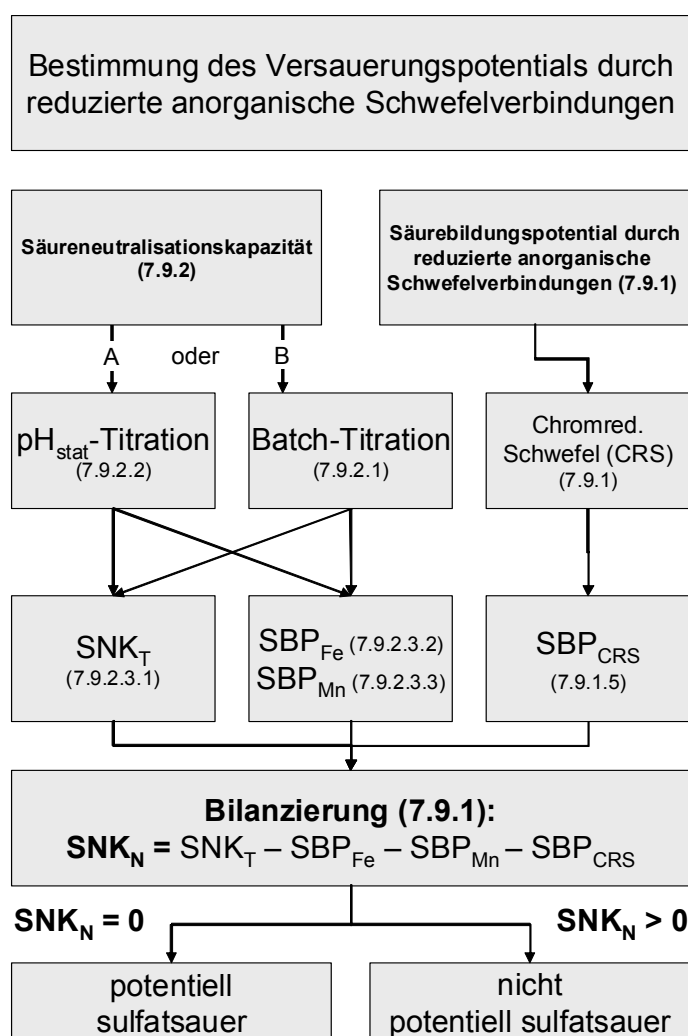
Die Beprobungen des Bodens erfolgen tiefenorientiert. Mischproben sind unzulässig. In jedem Fall wird alle 25 cm eine Probe genommen (auch wenn diese nach einer Bewertung durch einen Sachverständigen später nicht untersucht wird). Wenn ein Schichtwechsel auftritt, wird dort eine zusätzliche Probe entnommen.

Die Probenahme sollte nach Vorschlägen australischer Umweltbehörden bis 1 m unter der geplanten Eingriffstiefe erfolgen (Ahern et al. (1998), DOE (2006), EPA (1999)). Dies ist erforderlich, wenn eine Wasserhaltung durchgeführt wird, die dazu führt, dass im Untergrund verbleibendes Material drainiert wird und somit oxidieren kann. In diesem Fall müssen auch für das im Untergrund verbleibende Material die Versauerungseffekte abgeschätzt werden.

Die Proben sollten feldfeucht luftdicht verpackt und umgehend gekühlt werden. Bis zur Analyse wird die Kühlung aufrechterhalten. Wenn die Proben nicht innerhalb von 24 Stunden untersucht werden können, müssen sie bis zur Analyse eingefroren werden.

## 7.6 Analytische Verfahren

Als Bewertungsgrundlage zur Abschätzung einer potentiellen Versauerung von Aushubmaterial werden das Säurebildungspotential durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen ( $SBP_{CRS}$ ), die Säurebildungspotentiale durch gelöstes Eisen(II) und Mangan(II) ( $SBP_{Fe}$ ,  $SBP_{Mn}$ ) und die titrimetrische Säureneutralisationskapazität bis pH 4 ( $SNK_T$ ) bestimmt und bilanziert. Die Differenz aus diesen Parametern ist die nach der Oxidation des Bodens verbleibende Netto-SNK ( $SNK_N$ ). Der Aufbau und Ablauf der Analysen und Auswertungen ist vereinfacht in Abb. 7-1 dargestellt. Die analytischen Verfahren sind im analytischen Anhang detailliert aufgeführt (Kap. 7.9).



**Abb. 7-1:** Analysen- und Auswertungsschema zur Bestimmung des Versauerungspotentials durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen. Nummern in Klammern verweisen auf die entsprechenden Kapitel in der Handlungsempfehlung.

## 7.7 Bewertung und Bewertungsgrundlagen

### 7.7.1 Säure-Base-Bilanzierung

Die Netto-Säureneutralisationskapazität  $SNK_N$  ist die Differenz aus der titrimetrisch bestimmten Säureneutralisationskapazität  $SNK_T$  und den bestimmten Säurebildungspotentialen.

Sie berechnet sich aus der titrimetrisch bestimmten  $SNK_T$  (7.9.2.3.1), dem Säurebildungspotential durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen  $SBP_{CRS}$  (7.9.1), dem Säurebildungspotential durch Eisen(II)  $SBP_{Fe}$  (7.9.2.3.2) und dem Säurebildungspotential durch Mangan(II)  $SBP_{Mn}$  (7.9.2.3.3). Die  $SNK_N$  ist die nach der Oxidation des Bodens verbleibende Restsäureneutralisationskapazität bis pH 4:

$$SNK_N = SNK_T - SBP_{CRS} - SBP_{Fe} - SBP_{Mn} \quad [7-2]$$

$SNK_N$	Netto-Säureneutralisationskapazität = nach der Oxidation des Bodens verbleibende Restsäureneutralisationskapazität bis pH 4, in mmol/kg
$SNK_T$	Säureneutralisationskapazität des Untersuchungsmaterials, titrimetrisch, in mmol/kg
$SBP_{CRS}$	Säurebildungspotential durch anorganische reduzierte Schwefelverbindungen, in mmol/kg
$SBP_{Fe}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Eisen(II), in mmol/kg
$SBP_{Mn}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Mangan(II), in mmol/kg

Es werden grundsätzlich zwei Fälle unterschieden:

1.  $SNK_N > 0$  – Es ist **keine** Versauerung durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen auf pH-Werte unter 4 zu erwarten
2.  $SNK_N \leq 0$  – Es ist eine Versauerung durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen auf pH-Werte unter 4 zu erwarten. **Es liegt ein potentiell sulfatsaurer Boden vor.**

Die folgenden Entscheidungshilfen sind Vorschläge, die der Sachverständige aufgreifen kann:

1. Wenn die  $SNK_N < 10\%$  von der  $SNK_T$  ist, sollten weitere Untersuchungen zur Absicherung erfolgen. Pro ha Untersuchungsfläche müssen zwei zusätzliche Profile aufgenommen und analysiert werden.
2. Wenn die  $SNK_N < 30$  mmol/kg ist, sollten weitere Untersuchungen zur Absicherung erfolgen. Pro ha Untersuchungsfläche müssen zwei zusätzliche Profile aufgenommen und analysiert werden. Diese gilt nicht

für Böden mit grundsätzlich geringer Säureneutralisationskapazität, wenn in allen Fällen der CRS-Gehalt unter der Bestimmungsgrenze lag.

3. Wenn  $CRS < 1\text{g/kg}$  und  $SNK_N$  positiv und Kriterien 1 und 2 nicht erfüllt sind, kann das Material ohne weitere Maßnahmen oxisch abgelagert werden.
4. Wenn  $CRS > 1\text{g/kg}$  und  $SNK_N$  positiv und Kriterien 1 und 2 nicht erfüllt sind, dann muss eine fallabhängige Bewertung durchgeführt werden (siehe auch Kap. 7.7.2).

Bei Böden, bei denen eine  $SNK_N \leq 0$  bestimmt wird (potentiell sulfatsaurer Boden), ist in jedem Fall ein Bodenmanagement erforderlich, das nach Möglichkeit die Belüftung des Aushubs verhindert. Weitere Hinweise hierzu siehe Kapitel 7.8. Bei Böden mit  $SNK_N > 0$  ist zu beachten, wie hoch der Gehalt an reduzierten Schwefelverbindungen (CRS) ist. Das Material ist nicht grundsätzlich unbedenklich (vergl. Kap. 7.7.2).

### 7.7.2 Zusätzliche Bewertungskriterien und Gefahren

Auch wenn ausreichend Restsäureneutralisationskapazität  $SNK_N$  in einem Boden vorhanden ist, können bei der Oxidation hohe Eisen(II)-Frachten auftreten. In jedem Fall treten bei höheren CRS-Gehalten nach der Oxidation hohe Sulfatfrachten auf. Die Problematik der Sulfatfrachten sollte Fall für Fall im jeweiligen Kontext bewertet werden. Es ist im Einzelnen zu prüfen, ob anliegende Entwässerungsgräben gegebenenfalls gekalkt werden müssen, um eine Versauerung durch Aziditätsexport über gelöstes Eisen(II) zu vermeiden. Austretende anoxische Wässer können zwar neutral bis schwach sauer sein, jedoch bei hohen Eisen(II)-Konzentrationen im Kontakt mit Luftsauerstoff durch die Oxidation und Fällung des Eisens versauern.

## 7.8 Vorschläge zum Bodenmanagement

Bei dem Umgang mit potentiell sulfatsauren Böden sollten grundsätzlich drei Kernstrategien verfolgt werden, die hier in hierarchischer Reihenfolge aufgeführt sind:

1. Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs
2. On-site Management
3. Umlagerung/Ablagerung

Ziel aller Maßnahmen muss eine Vermeidung negativer Einflüsse auf die möglicherweise betroffenen Schutzgüter sein. Gleichzeitig sollte der Material-, Arbeits- und Kostenaufwand minimiert werden.

### 7.8.1 Strategien zur Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs in potentiell sulfatsaure Böden

Die Vermeidung von Aushub, der potentiell sulfatsauer ist, könnte bereits bei der **Erstellung von Bebauungsplänen und der Ausweisung von Gewerbegebieten** anfangen. Hier könnten gegebenenfalls bereits Eingriffe in Arealen vermieden werden, die aus Kartenauswertungen und/oder Voruntersuchungen als gefährdet einzustufen sind. In solchen Fällen ist es ratsam, eine **Alternativfläche** für die geplante Maßnahme zu bestimmen. Ist es nicht möglich, den Eingriff an einem bestimmten Ort zu verhindern, sollte überprüft werden, ob die **Lage der Eingriffe auf der Zielfläche** (damit also in den meisten Fällen die Lage der Bebauung) so angepasst werden kann, dass möglichst wenig potentiell sulfatsaures Bodenmaterial betroffen ist.

Wenn die oben genannten Möglichkeiten nicht machbar sind, sollte überprüft werden, ob sich gegebenenfalls **Fundamente** anpassen lassen. So könnten z.B. Punkt- statt Flächenfundamente Einsatz finden, um einen größeren Eingriff zu vermeiden. Ebenso sollte geprüft werden, ob sich der Austausch von nicht-tragfähigem Material durch **Auflastverdichtung** vermeiden lässt. In jedem Fall muss beim Vorliegen potentiell sulfatsaurer Böden, sofern möglich, eine starke Grundwasserabsenkung vermieden werden, da das Material sonst auch im unveränderten Schichtverband oxidieren kann.

### 7.8.2 On-site Management von potentiell sulfatsauren Böden

Ist ein Eingriff, der potentiell sulfatsaure Böden betrifft, nicht vermeidbar, so sollte das Material möglichst wenig transportiert werden und möglichst umgehend wieder in den reduzierten Bereich des Untergrunds verbracht werden. Der **Wiedereinbau des Aushubs** muss unterhalb des mittleren Grundwassertiefstandes erfolgen, um zu gewährleisten, dass im Aushubmaterial reduzierende Bedingungen erhalten bleiben. Die Unterbringung von Aushubmaterial auf der Fläche ist nur möglich, wenn nicht

auf der gesamten Fläche ein Bodenaustausch erforderlich ist. In Abb. 7-2 sind Ablagerungsvarianten dargestellt. Die Tiefenbereiche der potentiell sulfatsauren Böden müssen vorher analytisch bestimmt worden sein. Szenario 1 stellt aus Sicht der möglichen Versauerung die beste Alternative dar. Es wird hier der reduzierte Boden aus dem Grundwasser entnommen und gleich wieder unterhalb des Grundwassertiefstandes eingebaut. In Szenario 2 wird der potentiell sulfatsaure Boden oberhalb des mittleren Grundwassertiefstandes eingebaut, dies wird zu einer Oxidation der Sulfide und zu einer Versauerung führen. Diese Variante kann daher nicht empfohlen werden.

Im Fall von Leitungsbau (linearer Eingriff) sollte ein rascher schichtkonformer Wiedereinbau erfolgen. Hierzu müsste das Aushubmaterial während der Baumaßnahme nach oxischem und anoxischem Boden sortiert werden.

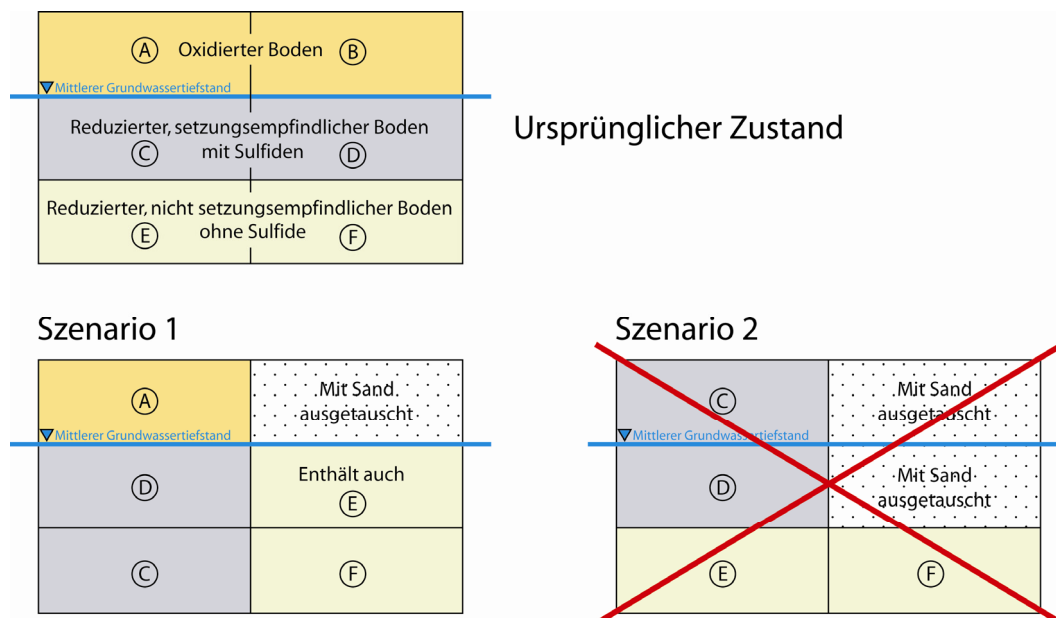


Abb. 7-2: Szenarien für das on-site Management von potentiell sulfatsauren Böden.

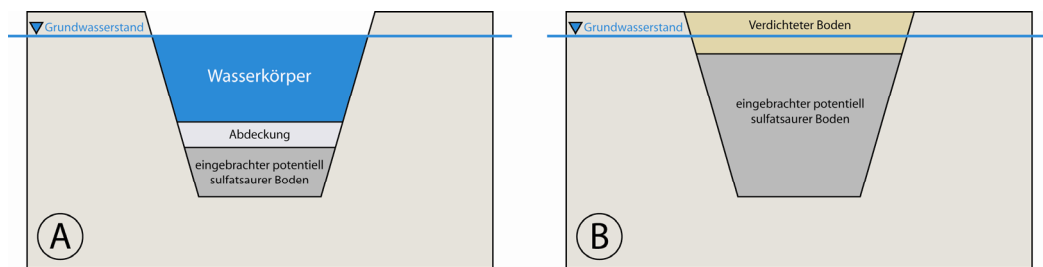
### 7.8.3 Umlagerung von potentiell sulfatsauren Böden (off-site)

Sollten weder Vermeidungsstrategien, noch ein on-site Management durchgeführt werden können, muss das Aushubmaterial umgelagert werden. Ziel hierbei muss, wie auch in den anderen Management-Optionen, die Vermeidung der Oxidation sein.

Denkbar wäre eine kontrollierte **subaquatische Deponierung** des unoxidierten Materials, wie es z.T. bereits bei Baggergut aus Schifffahrtswegen durchgeführt wurde (Hakstege 2007). Hierzu müssen allerdings die rechtlichen Rahmenbedingungen geprüft werden. In erster Linie sollte hier die Verfüllung von existierenden Vertiefungen vorgenommen werden. Die Deponierung könnte abgedeckt unterhalb



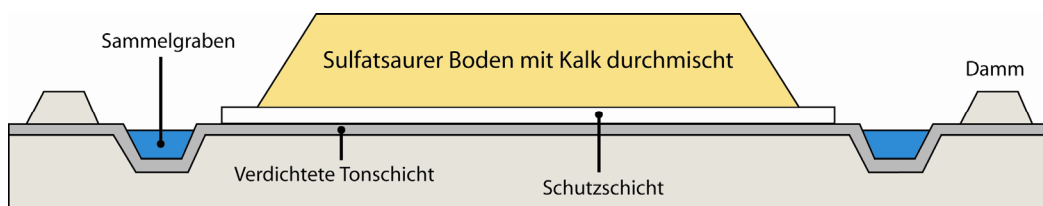
eines Wasserkörpers oder abgedeckt unter Grundwasserbedeckung erfolgen (siehe Abb. 7-3).



**Abb. 7-3:** Schematische Darstellung zur subaquatischen Ablagerung von potentiell sulfatsauren Böden (verändert nach Dear et al. 2002).

Eine weitere Alternative wäre die Anlage von Poldern zur Erzeugung **künstlicher Feuchtgebiete**. Diese könnten gleichzeitig als Ersatz- oder Ausgleichsmaßnahmen dienen, sofern das entstehende Habitat als Ersatz für die ursprünglich beeinträchtigte Fläche tauglich ist.

Als letzte Möglichkeit bietet sich die oxische **Deponierung** an. Diese sollte nur mit einer Neutralisation der entstanden Säure erfolgen, z.B. durch Kalkung (siehe Abb. 7-4). Es wären jedoch Sicherungsmaßnahmen erforderlich. Selbst wenn das Material neutralisiert wird, treten hohe Sulfatfrachten auf. Ebenso ist mit einem hohen Austrag an gelöstem Eisen(II) zu rechnen, das in angrenzenden Gewässer zu einer beträchtlichen Versauerung führen kann. Erfolgt keine Neutralisation, ist zudem mit hohen Schwermetall-, Aluminium- und Manganfrachten zu rechnen.



**Abb. 7-4:** Schematischer Aufbau einer möglichen oxischen Deponierung mit Kalk behandelter sulfatsaurer Böden (verändert nach Dear et al. 2002).

## 7.9 Analytischer Anhang

### 7.9.1 Bestimmung des Säurebildungspotential ( $\text{SBP}_{\text{CRS}}$ ) als chromreduzierbarer Schwefel (CRS)

#### 7.9.1.1 Bestimmungsprinzip

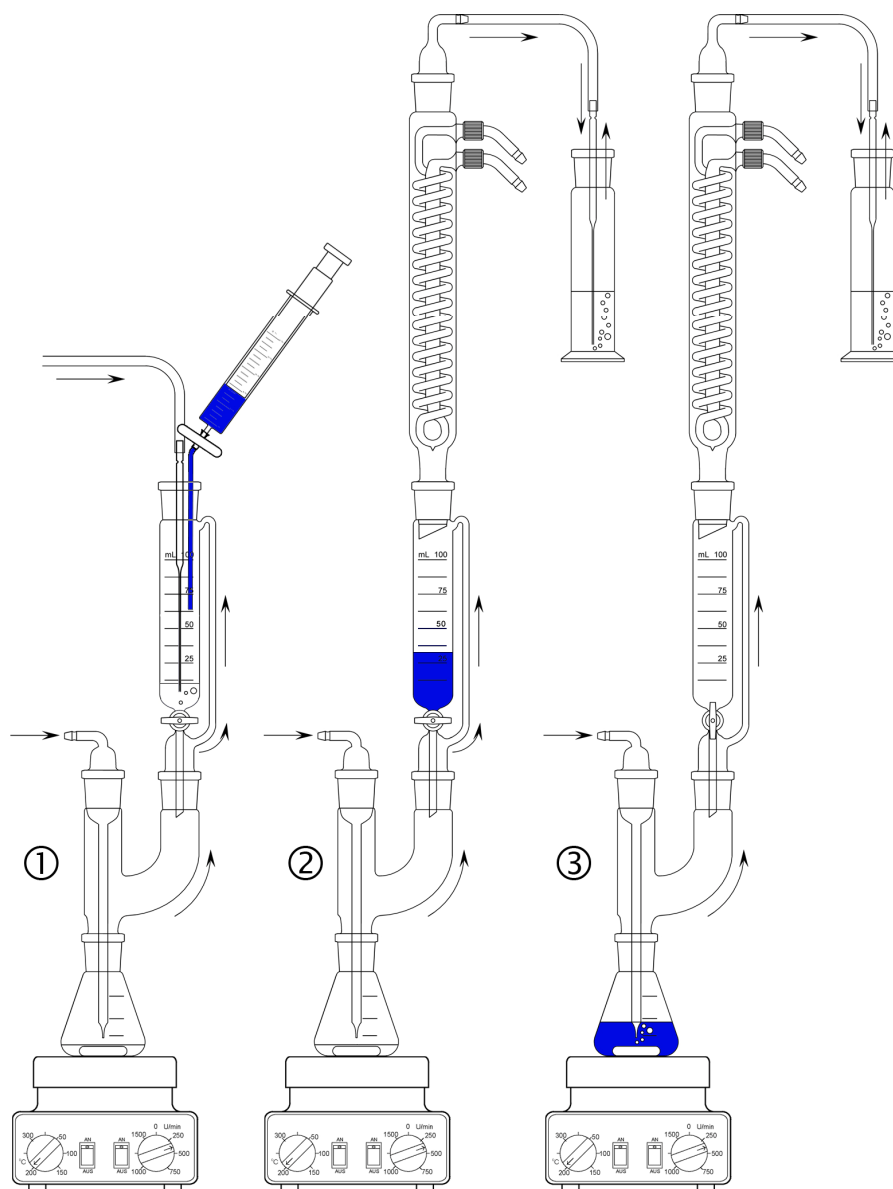
Das Säurebildungspotential reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen wird als chromreduzierbarer Schwefel bestimmt. In einer heißen, sauren Cr(II)-Lösung werden reduzierte anorganische Schwefelspezies zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert oder umgesetzt (im Falle von bereits vorliegenden Sulfiden der Oxidationsstufe –II). Das entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  wird über einen Inertgasstrom (z.B. Argon oder sauerstofffreier Stickstoff) in eine Gasfalle überführt. In der Gasfalle wird eine Zn-Acetat-Lösung vorgelegt, so dass einströmendes  $\text{H}_2\text{S}$  als Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ) gefällt wird und anschließend iodometrisch bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu den meisten anderen CRS-Verfahren erlaubt die hier beschriebene Modifikation zusätzlich die vollständige Erfassung elementaren Schwefels (Gröger et al. 2009). Das Verfahren erfasst Eisensulfide ( $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ), elementaren Schwefel ( $\text{S}^0$ ) und weitere Metallsulfide. Sulfate und organische Schwefelverbindungen werden nicht erfasst. CRS-Verfahren sind unter anderem in den Normen DIN 4030-2 (2008) und DIN 51724-2(1999) beinhaltet und dienen auch hier der Bestimmung reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen, allerdings in anderen Zusammenhängen.

#### 7.9.1.2 Geräte und Reagenzien

- 100 ml Erlenmeyerkolben mit NS29/32
- Zweihalsaufsatz mit NS 29/32
- Einleitungsrohr mit NS 29/32 und Verengung am Auslass
- 100ml Tropftrichter mit Druckausgleich und 2x NS 29/32
- Dimrothkühler mit 2x NS 29/32 + PVC-Schläuche + Durchflussmesser
- Winkelstück mit NS 29/32
- Glaspipette
- Gasfalle (z.B. Gaswaschflasche, hohes Becherglas oder ähnliches Behältnis)
- Magnetrührer mit Heizplatte und Magnetührstab
- Jones Reduktor (siehe Kap. 7.9.1.2.2)

### 7.9.1.2.1 Versuchsaufbau CRS-Destillationsanlage

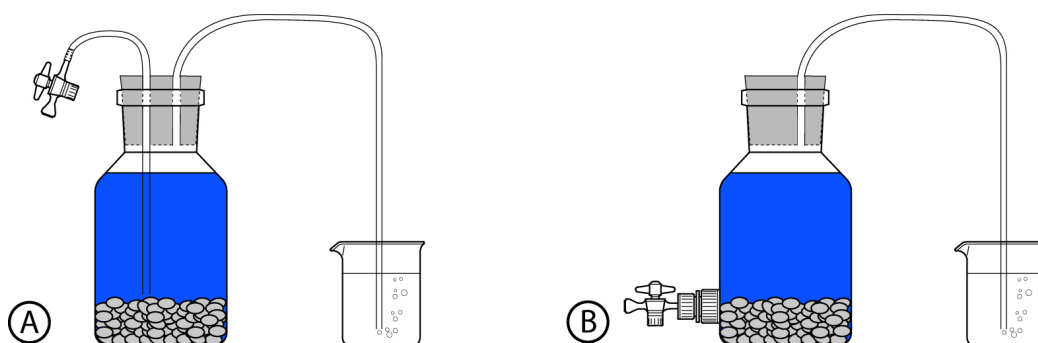
Der Aufbau der CRS-Destillationsanlage ist in Abb. 7-5 dargestellt und wurde aus Gröger et al. (2009) entnommen. Alternativ zu dem hier gezeigten Aufbau können z.B. auch Mehrhalsrundkolben anstatt eines Erlenmeyerkolbens mit Zweihalsaufsatz und Tropftrichter verwendet werden. Hier müsste die Zugabe von Lösungen über Injektionsports an den Halsen des Rundkolbens erfolgen. Die Destillationsanlage muss unter einem Labor-Abzug stehen.



**Abb. 7-5:** Versuchsaufbau der CRS-Extraktion. 1) Zuführung der Cr(II)-Lösung nach Entgasung der übrigen Reagenzien. 2) Verschließen und Spülen der Apparatur. 3) Beginn der Destillation. Schwarze Pfeile zeigen den Argonstrom an. Verändert nach Gröger et al. (2009).

#### 7.9.1.2.2 Aufbau des Jones-Reduktors

Die hier verwendete vereinfachte Form eines Jones-Reduktors wird zur Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) benutzt. Die gewonnene Cr(II)-Lösung wird in der CRS-Extraktion zur Reduktion der anorganischen Schwefelverbindungen benötigt. Der Aufbau ist in Abb. 7-6 dargestellt. In ein Glasgefäß werden granuliertes Zink und eine frische Chrom(III)chlorid-Lösung (Ansetzen der Lösung siehe Kap. 7.9.1.2.4.1) gefüllt. Das Gefäß wird bis auf einen kleinen Auslass verschlossen. An den Auslass wird ein Schlauch angeschlossen, der in ein Becherglas mit Wasser getaucht wird. Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt Wasserstoff. Dieser kann entweichen, ohne dass Sauerstoff von außen Zutreten kann. In salzsaurer Lösung unter Luftabschluss reagiert Cr(III) mit Zn zu Cr(II).



**Abb. 7-6:** Schematischer Aufbau eines vereinfachten Jones-Reduktors. A: Aufbau mit Weithalsflasche und Stopfen (kann auch z.B. durch Woulff'sche Flasche ersetzt werden). B: Aufbau mit Abklärflasche. In beiden Fällen erfolgt das Abziehen der Lösung über den Ventilhahn mit einer Spritze. Der Entgasungsschlauch muss beim Abziehen der Lösung in einem Gefäß, das mit Argon gespült wird, hängen.

#### 7.9.1.2.3 Reagenzien

- Konzentrierte Salzsäure (HCl, 37%)
- Ethanol
- Chrom(III)chloridhexahydrat ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )
- Zn-Acetat-Dihydrat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

#### 7.9.1.2.4 Herstellung der Lösungen

##### 7.9.1.2.4.1 Cr(II)-Lösung

Für den Ansatz der 2 mol/l Cr(III)-Lösung werden 106,58 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in ein 200 ml Becherglas eingewogen. Diese unter Rühren in ca. 150 ml destilliertem Wasser und 8,4 ml HCl (37%) lösen. Anschließend die Lösung quantitativ in einen 200 ml Kolben überführen und auf 200 ml auffüllen. Lösung schütteln und ohne Nachspülen in den Jones-Reduktor überführen und den Jones-Reduktor verschließen. Nach ca. 24 h, wenn die zuvor dunkelgrüne Lösung klar ist und eine satte Blaufärbung aufweist, ist die Reaktion abgeschlossen (auf Trübung gegen das Licht prüfen, deutet auf nicht abgeschlossene Reaktion hin). Die Reaktion kann beschleunigt werden, indem das Gefäß während der Reaktion mit einem sauerstofffreien Inertgasstrom (z.B. Argon)

durchspült wird. Nach Abschluss der Reduktion die Lösung über einen Spritzenfilter (0,2µm) auf eine Spritze mit einem Ventilhahn aufziehen. Ventilhahn schließen und Lösung bis zur Analyse im Kühlschrank lagern. Die Lösung hält sich mindestens eine Woche. Nach dem Benutzen die Zinkgranulien mit 0,5 mol/l HCl durchspülen und mit destilliertem Wasser nachspülen.

#### 7.9.1.2.4.2 Zn-Acetat-Lösung

Für die 0,1 mol/l Zn-Acetat-Lösung 21,95g Zn-Acetat-Dihydrat einwiegen und in ca. 400 ml destilliertem Wasser lösen. Die Lösung anschließend quantitativ in einen 1000 ml Kolben überführen und auf 1000 ml auffüllen.

#### 7.9.1.2.5 Probenvorbereitung

Ein Teil der Probe wird feldfeucht eingewogen und direkt bearbeitet. An einem anderen Teil der Probe wird der Trockenrückstand nach DIN ISO 11465 (1996) bestimmt. Ein weiterer Teil wird für die Bestimmung der titrimetrischen Säureneutralisationskapazität  $SNK_T$  vorbereitet (siehe Kap. 7.9.2). Eine Rückstellprobe wird eingefroren.

#### 7.9.1.2.6 Durchführung

Die feldfeuchte Probe einwiegen und mit 40 ml Ethanol in den Erlenmeyerkolben überführen. Bei pastösen Proben gegebenenfalls das Material direkt in den Erlenmeyerkolben einwiegen. Die eingewogene Menge sollte ca. 0,5 bis 2 g Trockensubstanz enthalten. Bei Niedermoor torfen sollten aufgrund des geringen Substanzvolumens und des hohen Wasseranteils nur 0,5-1 g eingewogen werden, bei Sanden möglichst 2 g. Nicht mehr als 10 g Gesamtmasse (feucht) einwiegen. Parallel wird der Trockenrückstand nach DIN ISO 11465 (1996) bestimmt.

Nach Zugabe eines Magnetrührstabs in den Erlenmeyerkolben, den Auslass des Tropftrichters schließen, den Kolben an die Apparatur anschließen und die Heizplatte unter den Kolben schieben. Das System während der Destillation kontinuierlich mit einem gleichmäßigen Argonstrom spülen. Bei sehr bindigen Proben sollte die Probe so lange gerührt werden, bis sie möglichst komplett suspendiert ist, bevor mit dem nächsten Schritt fortgefahren wird.

Es werden 100 ml ZnAc-Lösung in einer Gasfalle (z.B. Gaswaschflasche) vorgelegt. Die Lösung muss mindestens 6 cm hoch im Gefäß stehen, um eine für die Sulfidfällung ausreichende Verweildauer der Gasblasen in der Gasfalle sicherzustellen. Die Einleitung des Gasstroms aus der Destillationsanlage erfolgt über eine Pasteurpipette, um eine geringe Blasengröße sicherzustellen. Da bei der Extraktion eine starke Schaumbildung in der Gasfalle auftreten kann, sollte genügend Platz (je nach Gefäßdurchmesser und Probe bis zu 10 Zentimeter) zwischen Lösung und Gefäßkante sein.

10 ml 37%ige HCl in den Tropftrichter füllen. Beim Befüllen darauf achten, dass keine Lösung durch das Druckausgleichsrohr des Trichters in die Reaktionskammer gelangt. Die HCl wird 1 min mit einem Argonstrom durchspült, um Sauerstoff aus

dem Trichter und der Salzsäure zu verdrängen. Danach 20 ml 2M CrCl<sub>2</sub>-Lsg zügig mit einer Spritze in den Tropftrichter geben, den Kühler sofort wieder auf den Tropftrichter setzen und die Wasserkühlung einschalten. Danach den Hahn des Tropftrichters öffnen, Lösung in den Erlenmeyerkolben fließen lassen und Rührung und Heizplatte einschalten.

Die Probe wird über 1 Stunde destilliert. Nach Abschluss der Destillation die Heizplatte abschalten und die Glaspipette aus der Gasfalle ziehen. An der Pipette oder Gefäßwandung anhaftendes Zinksulfid mit wenig destilliertem Wasser in die Gasfalle spülen. Die Zinksulfid-Suspension mit einem Schliffstopfen verschließen und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahren. Die Proben sind nicht unbegrenzt haltbar, da der ZnS-Niederschlag altert und höherpolymere Produkte bildet, die weniger säurelöslich sind. Zudem kann das Zinksulfid oxidieren. Die Proben sollten deshalb innerhalb einer Woche analysiert werden. Sollten mehr als 100 mg Sulfidschwefel in der Gasfalle sein, sollte der Versuch mit verringerter Einwaage wiederholt werden.

#### 7.9.1.3 Quantifizierung: Iodometrische Bestimmung des chromreduzierbaren Schwefels

Die Bestimmung erfolgt in Form einer Rücktitration. Es wird unter Rührung eine definierte Menge Iodlösung im Überschuss in das Analysengefäß mit dem gefällten Zinksulfid gegeben und Salzsäure, um die Sulfide zu lösen. Das Iod reagiert mit dem Sulfid zu Iodid und elementarem Schwefel (S<sup>0</sup>):



Im Anschluss wird das überschüssige Iod mit einer Na-Thiosulfatmaßlösung gegen Zinkiodid-Stärke-Indikator (blau) bis zur Farblosigkeit titriert:



##### 7.9.1.3.1 Reagenzien

- Na-Thiosulfatmaßlösung 0,1 mol/l
- Iodlösung 0,1 mol/l I (entspricht 0,05 mol/l I<sub>2</sub>)
- HCl (37 %)
- ZnAcetat-Lösung.(siehe 7.9.1.2.4.2)
- Zinkiodid-Stärke-Lösung

##### 7.9.1.3.2 Bestimmung des Titers der Iodlösung

Die Titerbestimmung der Iodlösung erfolgt in 50 ml ZnAc-Lösung mit 2 ml 37%iger HCl. Die Iodlösung wird frisch aus dem lichtdichten Vorratsbehältnis abgefüllt. Ein Aliquot wird in die angesäuerte ZnAc-Lösung gegeben und umgehend mit Thiosulfatmaßlösung titriert. Wenn die Lösung nur noch schwach gelb ist, 1 ml

Zinkiodid-Stärke-Lösung hinzufügen (Lösung zeigt blaue Färbung) und gegen Zinkiodid-Stärke-Indikator bis zur Farblosigkeit titrieren.

$$t = \frac{v_T \cdot c_T}{v_J \cdot c_J} \quad [7-5]$$

$t$	Titer der Iodlösung
$v_J$	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
$c_J$	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I), (nicht mol/l I <sub>2</sub> )
$v_T$	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
$c_T$	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l

#### 7.9.1.3.3 Durchführung der Titration

Die Titration erfolgt direkt in der Gasfalle. Es wird die Iodlösung unter Rühren in die Probe gegeben (Bei ca. 10 mg S ca. 7 ml 0,1 mol/l Iodlösung verwenden.) Dann werden 4 ml 37%ige HCl hinzugegeben, die Waschflasche mit einem Stopfen verschlossen und kurz geschüttelt, um eventuell am oberen Rand anhaftendes Zinksulfid zu lösen. Die Probe wird umgehend mit einer Thiosulfat-Maßlösung titriert (Molarität sollte jener der Iodlösung entsprechen), bis die Lösung nur noch eine schwach hellgelbe Färbung zeigt. Dann 1 ml Zinkiodid-Stärkelösung hinzugeben (Lösung färbt sich blau) und gegen Zinkiodid-Stärke-Indikator bis zur Farblosigkeit titrieren. Na-Thiosulfat-Verbrauch notieren.

Die Iodlösung oxidiert schnell bei Luftkontakt. Es ist wichtig, zügig zu arbeiten. Die Iodlösung wird in einem verschlossenen Kolben unter Lichtabschluss aufbewahrt. Für jede einzelne Probe muss die Iodlösung frisch in ein Becherglas vorgelegt werden und Reste nach der Titration verworfen werden.

#### 7.9.1.4 Auswertung und Darstellung der Ergebnisse

Das Säurebildungspotential durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen  $SBP_{CRS}$  berechnet sich gemäß Gleichung [7-6]:

$$SBP_{CRS} = \frac{(t \cdot v_J \cdot c_J - v_T \cdot c_T)}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad [7-6]$$

$SBP_{CRS}$	Säurebildungspotential des Untersuchungsmaterials durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen, in mmol/kg
$t$	Titer der Iodlösung (Kap. 7.9.1.3.2)
$v_J$	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
$c_J$	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I), (nicht mol/l I <sub>2</sub> )
$v_T$	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
$c_T$	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l
$f$	$f = 100\%$
$m_B$	Einwaage, in kg
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

Der Massenanteil chromreduzierbaren Schwefels (CRS) von der Gesamtprobe ergibt sich aus Gleichung [7-7]:

$$CRS = \frac{0,01603 \cdot (t \cdot v_J \cdot c_J - v_T \cdot c_T)}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad [7-7]$$

$CRS$	Chromreduzierbarer Schwefel des Untersuchungsmaterials, in g/kg
$t$	Titer der Iodlösung
$v_J$	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
$c_J$	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I), (nicht mol/l I <sub>2</sub> )
$v_T$	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
$c_T$	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l
$f$	$f = 100\%$
$m_B$	Einwaage, in kg
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

Die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens in Abhängigkeit von der Einwaage sind in Tabelle 7-2 wiedergegeben.

**Tabelle 7-2:** Bestimmungsgrenzen im CRS-Verfahren in Abhängigkeit von der Einwaage unter Verwendung einer Titrationseinheit mit <2 µl Genauigkeit und einer Titrantenkonzentration von 0,1 mol/l.

Einwaage [g]	SBP <sub>CRS</sub> [mmol/kg]	Bestimmungsgrenze [g/kg CRS]
0,5 g	19 mmol/kg	0,3 g/kg
1 g	9 mmol/kg	0,15 g/kg
2 g	5 mmol/kg	0,075 g/kg



## 7.9.2 Säureneutralisationskapazität, titrimetrisch ( $SNK_T$ )

Die Säureneutralisationskapazität bis pH 4 kann im  $pH_{stat}$ -Verfahren (Kap. 7.9.2.2) (Cremer und Obermann 1992) **oder** im unten beschriebenen Batch-Verfahren (Kap. 7.9.2.1) bestimmt werden.

WICHTIG: Bei beiden Verfahren ist darauf zu achten, dass der Boden vorher nicht getrocknet wird. Eine Trocknung kann zur Oxidation von Sulfiden und damit zur Freisetzung von Schwefelsäure führen.

### 7.9.2.1 Batch-Verfahren (Diskontinuierliche Titration)

#### 7.9.2.1.1 Beschreibung und Prinzip

Diese Methode dient der Bestimmung der Säureneutralisationskapazität ( $SNK$ ) eines Bodens bis pH 4. Eine Suspension des Bodens wird über 48 Stunden geschüttelt und mehrfach mit Salzsäure bis pH 4 titriert. Anhand des Säureverbrauchs lässt sich die titrimetrisch bestimmte  $SNK_T$  berechnen. Wie alle Titrationsen zur Bestimmung der  $SNK$  von Böden, handelt es sich hierbei um ein Näherungsverfahren.

Am Ende der Titration werden die Eisen(II)- und die Mangan(II)-Konzentration im Eluat fotometrisch oder alternativ als Gesamtgehalte mittels ICP-OES oder AAS bestimmt. Hiermit wird das zusätzliche Säurebildungspotential (neben dem, im CRS-Verfahren bestimmten Säurebildungspotential), das in der Oxidation und Fällung von Eisen und Mangan begründet ist, quantifiziert. Diese Korrektur verhindert die Überschätzung der  $SNK$  durch Substanzen, die zum Teil zwar puffern, aber in der Summe der Reaktionen nicht zu der  $SNK$  beitragen oder sogar säurebildend sind. Die wichtigsten Stoffe hierbei sind Siderit ( $FeCO_3$ ) und Eisenmonosulfide ( $FeS$ ). Auch in der Bodenlösung vorliegendes  $Fe^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ , das keine puffernde Wirkung hat, jedoch säurebildend ist, kann so quantifiziert werden.

$Fe(II)$  und  $Mn(II)$ , das bereits während der Titration oxidiert und ausfällt, muss nicht berücksichtigt werden, da hierbei bereits Säure freigesetzt wird und die  $SNK_T$  damit um die entsprechend freigesetzte Säuremenge verringert wird.

#### 7.9.2.1.2 Geräte und Reagenzien

- Verschließbares Gefäß in dem die Titration durchgeführt wird (z.B. PE-Weithalsflasche)
- pH-Sonde, pH-Meter, pH-Standards (pH 4 und 7), Thermometer
- Magnetrührer und Magnetrührstäbe
- Salzsäure-Maßlösungen ( $HCl$ ), die Konzentration ist nach der Pufferkapazität der Probe zu wählen.
- Burette / Titrierstation / Titrationsautomat

Alle Ergebnisse werden auf den Trockenrückstand bezogen. Die Bestimmung des Trockenrückstands erfolgt durch Trocknung bei 105°C nach DIN ISO 11465 (1996).

#### 7.9.2.1.3 Probenvorbereitung

Ein Teil der Probe wird feldfeucht eingewogen und direkt bearbeitet. An einem anderen Teil der Probe wird der Trockenrückstand nach DIN ISO 11465 (1996) bestimmt. Ein weiterer Teil wird für die Bestimmung des chromreduzierbaren Schwefels vorbereitet (siehe Kap. 7.9.1). Eine Rückstellprobe wird eingefroren.

#### 7.9.2.1.4 Durchführung

Die zu verwendende Säure-Konzentration kann vor der Titration nach Erfahrungswerten abgeschätzt werden (je nach Bodentyp) oder durch einen Vortest bestimmt werden, indem eine definierte Menge einer Säure bekannter Konzentration auf eine Suspension des Materials aufgegeben wird und dann der pH bestimmt wird. Der Ansatz sollte hierbei an einer Parallelprobe genauso, wie bei der eigentlichen Titration erfolgen (siehe unten).

Der Versuchsansatz erfolgt im Massenverhältnis 1:10 (Trockenmasse der Probe zu destilliertem Wasser). Die Einwaage sollte mindestens 10 g Trockenmasse entsprechen, zu der demzufolge 100 ml destilliertes Wasser gegeben werden. Bei Niedermoor torfen genügen bereits 5 g. Sind größere Mengen Probenmaterial vorhanden, kann auch ein dementsprechend größerer Versuchsansatz erfolgen. Wenn die zugegebene Wassermenge nicht ausreicht, um ein rührfähiges Gemisch herzustellen, dann weiter definierte Wassermengen hinzufügen, bis die Suspension rührbar ist. Die **insgesamt** zugegebene Wassermenge notieren als  $V_{EL}$  (siehe Kap. 7.9.2.3.2 / 7.9.2.3.3).

Das Gefäß verschließen und 15 min in den Überkopfschüttler oder auf den Rütteltisch schütteln. Anschließend den pH messen und notieren. Dann eine Endpunkt-Titration bis pH 4 durchführen und 2 min durch weitere Säurezugabe auf pH 4 halten. Die Titration kann von Hand oder mit einer automatisierten Titrierstation durchgeführt werden. Danach das Gefäß wieder verschließen und weiter im Überkopfschüttler schütteln.

Der Titrationsschritt sollte mindestens 7-mal in 48 Stunden, möglichst gleichmäßig zeitlich verteilt, durchgeführt werden. Bei jedem Schritt muss der Anfangs-pH und der Säureverbrauch notiert werden (Beispiel siehe Tabelle 7-3). Der Säureverbrauch sollte möglichst kleiner sein als 5 % des zugegeben Wassers ( $V_{EL}$ ). In jedem Fall sollten, wie auch im pH<sub>stat</sub>-Verfahren, 10 % nicht überschritten werden (Cremer und Obermann 1992).

#### 7.9.2.1.4.3 Sonderfälle

- Wenn der pH vor der ersten Titration  $\leq 4$  ist, dann ist die  $SNK_T = 0$
- Wenn der pH-Wert ohne Säurezugabe auf pH 3,9 oder kleiner sinkt, Abbruch des Versuchs, sofortige Fe/Mn-Bestimmung (siehe unten)

**Tabelle 7-3:** Beispieltabelle für die Datenerfassung bei der  $SNK_T$ -Bestimmung mittels Batch-Titration

Probe	Konzentration der Säure [mol/l]	1.Messung [Uhrzeit]		...	
		pH	Verbrauch [ml]	...	...
A-23	0,1	6,15	7,11	...	...
A-24	0,1	5,97	3,54	...	...
...	...				

#### 7.9.2.1.4.4 Ende der Titration

Direkt nach Abschluss der letzten Titration wird die Suspension dekantiert und filtriert oder zentrifugiert und filtriert. Am Filtrat wird sofort Fe(II) und Mn(II) fotometrisch bestimmt (siehe oben). Die Bestimmung kann als Fe(II) (DIN 38406 E1) und Mn(II) (DIN 38406 E2, ohne Probenvorbehandlung nach Punkt 8.2, da nur Mn(II) bestimmt werden soll) erfolgen. Alternativ kann das Filtrat direkt angesäuert werden und Gesamt-Eisen, beziehungsweise Gesamt-Mangan durch Messung per ICP-OES (DIN EN ISO 11885) oder mittels AAS (Eisen: DIN 38406-32, Mangan: DIN 38406-33) bestimmt werden. Die Filtration sollte in beiden Fällen mit möglichst wenig Luftkontakt stattfinden. Bei einer Druckfiltration sollte das verwendete Gas sauerstofffrei sein. Bei den Kleinmengen, die für die Fotometrie oder die Messung an der ICP benötigt werden, lässt sich das Eluat auch gut über eine Spritze mit Spritzenfilter filtrieren. Diese Schritte müssen sehr rasch geschehen, da sonst Fe(II) und Mn(II) oxidieren und ausfallen kann.

#### 7.9.2.2 $pH_{stat}$ -Titration

##### 7.9.2.2.1 Beschreibung und Prinzip

Diese Methode dient der Bestimmung der Säureneutralisationskapazität (SNK) eines Bodens bis pH 4. Eine Suspension des Bodens wird über 48 Stunden einer  $pH_{stat}$ -Titration mit dem Ziel-pH-Wert 4 unterzogen. Anhand des Säureverbrauchs lässt sich die titrimetrisch bestimmte  $SNK_T$  berechnen. Wie alle Titrationen zur Bestimmung der SNK von Böden, handelt es sich hierbei um ein Näherungsverfahren.

Am Ende der Titration werden die Eisen(II)- und die Mangan(II)-Konzentration im Eluat fotometrisch oder alternativ als Gesamtgehalte mittels ICP-OES oder AAS bestimmt. Hiermit wird das zusätzliche Säurebildungspotential (neben dem, im CRS-Verfahren bestimmten Säurebildungspotential), das in der Oxidation und Fällung von Eisen und Mangan begründet ist, quantifiziert. Diese Korrektur verhindert die Überschätzung der SNK durch Substanzen, die zum Teil zwar puffern, aber in der Summe der Reaktionen nicht zu der SNK beitragen oder sogar säurebildend sind. Die wichtigsten Stoffe hierbei sind Siderit ( $FeCO_3$ ) und Eisenmonosulfide ( $FeS$ ). Auch in der Bodenlösung vorliegendes  $Fe^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ , das keine puffernde Wirkung hat, jedoch säurebildend ist, kann so quantifiziert werden.

Fe(II) und Mn(II), das bereits während der Titration oxidiert und ausfällt, muss nicht berücksichtigt werden, da hierbei bereits Säure freigesetzt wird und die  $SNK_T$  damit um die entsprechend freigesetzte Säuremenge verringert wird.

#### 7.9.2.2.2 Geräte und Reagenzien

- Titrationsgefäß
- pH-Sonde, pH-Meter, pH-Standards (pH 4 und 7), Thermometer
- Magnetrührer und Magnetrührstäbe
- Salzsäure-Maßlösungen (HCl), die Konzentration ist nach der Pufferkapazität der Probe zu wählen.
- automatische Titrierstation (geeignet für  $pH_{stat}$ -Titration)

Alle Ergebnisse werden auf den Trockenrückstand bezogen. Die Bestimmung des Trockenrückstands erfolgt durch Trocknung bei 105°C nach DIN ISO 11465 (1996).

#### 7.9.2.2.3 Probenvorbereitung

Ein Teil der Probe wird feldfeucht eingewogen und direkt bearbeitet. An einem anderen Teil der Probe wird der Trockenrückstand nach DIN ISO 11465 (1996) bestimmt. Ein weiterer Teil wird für die Bestimmung des chromreduzierbaren Schwefels vorbereitet (siehe Kap.7.9.1). Eine Rückstellprobe wird eingefroren.

#### 7.9.2.2.4 Durchführung

Die zu verwendende Säure-Konzentration kann vor der Titration nach Erfahrungswerten abgeschätzt werden (je nach Bodentyp) oder durch einen Vortest bestimmt werden, indem eine definierte Menge einer Säure bekannter Konzentration auf eine Suspension des Materials aufgegeben wird und dann der pH bestimmt wird. Der Ansatz sollte hierbei an einer Parallelprobe genauso, wie bei der eigentlichen Titration erfolgen (siehe unten).

Der Versuchsansatz erfolgt im Massenverhältnis 1:10 (Trockenmasse der Probe zu destilliertem Wasser). Die Einwaage sollte mindestens 10 g Trockenmasse entsprechen, zu der demzufolge 100 ml destilliertes Wasser gegeben werden. Bei Niedermoor torfen genügen bereits 5 g. Sind größere Mengen Probenmaterial vorhanden, kann auch ein dementsprechend größerer Versuchsansatz erfolgen. Wenn die zugegebene Wassermenge nicht ausreicht, um ein rührfähiges Gemisch herzustellen, dann weiter definierte Wassermengen hinzufügen, bis die Suspension rührbar ist. Die **insgesamt** zugegebene Wassermenge notieren als  $V_{EL}$  (siehe Kap. 7.9.2.3.2 / 7.9.2.3.3). Anschließend wird der Boden über 48 Stunden in einer  $pH_{stat}$ -Titration mit dem Ziel-pH 4 titriert. Am Ende der Titration wird der Säureverbrauch notiert. Der Säureverbrauch sollte möglichst kleiner sein als 5 % des zugegeben Wassers ( $V_{EL}$ ). In jedem Fall sollten 10 % nicht überschritten werden (Cremer und Obermann 1992).

## 7.9.2.2.4.5 Sonderfälle

- Wenn der pH vor der ersten Titration  $\leq 4$  ist, dann ist die  $SNK_T = 0$
- Wenn der pH-Wert ohne Säurezugabe auf pH 3,9 oder kleiner sinkt, Abbruch des Versuchs, sofortige Fe/Mn-Bestimmung (siehe unten)

## 7.9.2.2.4.6 Ende der Titration

Direkt nach Abschluss der letzten Titration wird die Suspension dekantiert und filtriert oder zentrifugiert und filtriert.

Am Filtrat wird sofort Fe(II) und Mn(II) fotometrisch bestimmt (siehe oben). Die Bestimmung kann als Fe(II) (DIN 38406 E1) und Mn(II) (DIN 38406 E2, ohne Probenvorbehandlung nach Punkt 8.2, da nur Mn(II) bestimmt werden soll) erfolgen.

Alternativ kann das Filtrat direkt angesäuert werden und Gesamt-Eisen, beziehungsweise Gesamt-Mangan durch Messung per ICP-OES (DIN EN ISO 11885) oder mittels AAS (Eisen: DIN 38406-32, Mangan: DIN 38406-33) bestimmt werden.

Die Filtration sollte in beiden Fällen mit möglichst wenig Luftkontakt stattfinden. Bei einer Druckfiltration sollte das verwendete Gas sauerstofffrei sein. Bei den Kleinmengen, die für die Fotometrie oder die Messung an der ICP benötigt werden, lässt sich das Eluat auch gut über eine Spritze mit Spritzenfilter filtrieren.

Diese Schritte müssen sehr rasch geschehen, da sonst Fe(II) und Mn(II) oxidieren und ausfallen kann.

## 7.9.2.3 Auswertung und Darstellung der Ergebnisse

Alle Ergebnisse werden auf den Trockenrückstand bezogen. Die Bestimmung des Trockenrückstands erfolgt durch Trocknung bei 105°C nach DIN ISO 11465 (1996).

7.9.2.3.1 Berechnung der titrimetrischen Säureneutralisationskapazität ( $SNK_T$ )

Die titrimetrisch bestimmte Säureneutralisationskapazität  $SNK_T$  einer Probe wird berechnet nach Gleichung [7-8]:

$$SNK_T = \frac{v_s \cdot c_s}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad [7-8]$$

$SNK_T$	Säureneutralisationskapazität des Untersuchungsmaterials, titrimetrisch, in mmol/kg
$v_s$	zutitrierte Menge Säure, in l
$c_s$	Konzentration der Säure, in mmol/l
$f$	$f = 100\%$
$m_B$	Einwaage, in kg
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

Die  $SNK_T$  geht in die Bilanzierung ein (Kap. 7.7.1).

7.9.2.3.2 Berechnung des Säurebildungspotentials durch Eisen(II) ( $SBP_{Fe}$ )

Das Säurebildungspotential durch die Oxidation und Fällung von Eisen(II)  $SBP_{Fe}$  wird aus dem im Eluat bestimmten Eisen(II)- bzw. Gesamteisen-Gehalt berechnet:

$$SBP_{Fe} = \frac{a_{Fe} \cdot \beta_{Fe} \cdot \left[ v_s + v_{EL} + \frac{m_B}{h} \cdot \left( \frac{100\% - w_T}{f} \right) \right]}{55,85 \cdot m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad [7-9]$$

$SBP_{Fe}$	Säurebildungspotential der Probe durch gelöstes Eisen(II), in mmol/kg
$\alpha_{Fe}$	Säurebildungspotential von Eisen(II) = 2, in mol/mol
$\beta_{Fe}$	Eisenkonzentration, in mg/l
$v_s$	zutitrierte Menge Säure, in l
$v_{EL}$	Zugegebene Menge Eluent, in l
$m_B$	Einwaage (nass), in kg
$h$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 1, in kg/l
$f$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 100%
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

Das  $SBP_{Fe}$  geht in die Bilanzierung ein (Kap. 7.7.1).

#### 7.9.2.3.3 Berechnung des Säurebildungspotentials durch Mangan(II) ( $SBP_{Mn}$ )

Das Säurebildungspotential durch die Oxidation und Fällung von Mangan(II)  $SBP_{Mn}$  wird aus dem im Eluat bestimmten Mangan(II)- bzw. Gesamtmangan-Gehalt berechnet:

$$SBP_{Mn} = \frac{a_{Mn} \cdot \beta_{Mn} \cdot \left[ v_s + v_{EL} + \frac{m_B}{h} \cdot \left( \frac{100\% - w_T}{f} \right) \right]}{54,94 \cdot m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad [7-10]$$

$SBP_{Mn}$	Säurebildungspotential der Probe durch gelöstes Mangan(II), in mmol/kg
$\alpha_{Mn}$	Säurebildungspotential von Mangan(II) = 2, in mol/mol
$\beta_{Mn}$	Mangankonzentration, in mg/l
$v_s$	zutitrierte Menge Säure, in l
$v_{EL}$	Zugegebene Menge Eluent, in l
$m_B$	Einwaage (nass), in kg
$h$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 1, in kg/l
$f$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 100%
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

Das  $SBP_{Mn}$  geht in die Bilanzierung ein (Kap. 7.7.1).

## 7.10 Literaturverzeichnis

- AG Boden / Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland (2009a): Arbeitshilfe für die Bodenansprache im vor- und nachsorgenden Bodenschutz – Auszug aus der bodenkundlichen Kartieranleitung KA 5 - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe BGR (Hrsg.), 89 S.
- AG Boden / Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland (2009b): Geländeformblatt für Untersuchungen nach § 12 BBodSchV (Aufbringen von Materialien)  
[http://www.bgr.bund.de/cln\\_101/nn\\_325598/DE/Themen/Boden/Zusammenarbeit/Adhocag/Downloads/Gelaendeformblatt12\\_KA5,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/Gelaendeformblatt12\\_KA5.pdf](http://www.bgr.bund.de/cln_101/nn_325598/DE/Themen/Boden/Zusammenarbeit/Adhocag/Downloads/Gelaendeformblatt12_KA5,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/Gelaendeformblatt12_KA5.pdf)
- Ahern, C.R., Ahern, M.R. und B. Powell (1998): Guidelines for Sampling and Analysis of Lowland Acid Sulfate Soils (ASS) in Queensland. Queensland Acid Sulfate Soils Investigation Team (QASSIT) / Department of Natural Resources, RSC, Indooroopilly, Formerly Department of Environment and Heritage, Brisbane  
[http://www.nrw.qld.gov.au/land/ass/pdfs/sample\\_analysis\\_guide.pdf](http://www.nrw.qld.gov.au/land/ass/pdfs/sample_analysis_guide.pdf)
- CREMER, S. und OBERMANN, P. (1992) Mobilisierung von Schwermetallen in Porengewässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahren – Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten - Bd.6. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- Dear, S.E., Moore, N.G., Dobos, S.K., Watling, K.M., Ahern, C.R. (2002): Queensland acid sulfate soil technical manual - Soil Management Guidelines. Department of Natural Resources and Mines, Indooroopilly, Queensland, Australia. 63 S.
- DIN ISO 11465 (1993): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren. Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN ISO 11885 (2009): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES). Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38406-32 (2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 32: Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E 32). Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38406-33 (2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 33: Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E 33). Deutsches Institut für Normung e.V.

- DIN 4030-2 (2008): Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase - Teil 2: Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben. Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 51724-2 (1999): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes - Teil 2: Spezies. Deutsches Institut für Normung e.V.
- DOE Department of Environment of Western Australia (2003) General Guidance on Managing Acid Sulfate Soils. Australien.  
[<http://portal.environment.wa.gov.au/pls/portal/url/item/DD03F58A299D0A02E03010AC6E05645B>]
- DOE Department of Environment (2006) Draft Identification And Investigation Of Acid Sulfate Soils. Land & Water Quality Branch, DoE, Perth, Australia  
<http://portal.environment.wa.gov.au/pls/portal/url/item/1521C5707F0D908FE04010AC6E055E8B>
- EPA Environment Protection Authority Victoria bulletin 655 (1999), Australia  
[http://epanote2.epa.vic.gov.au/EPA/Publications.nsf/2f1c2625731746aa4a256ce90001cbb5/086f970417c795824a2567fc001e2eb5/\\$FILE/655.pdf](http://epanote2.epa.vic.gov.au/EPA/Publications.nsf/2f1c2625731746aa4a256ce90001cbb5/086f970417c795824a2567fc001e2eb5/$FILE/655.pdf)
- Gröger, J., Franke, J., Hamer, K. and H.D. Schulz (2009): Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33 (1): 17-27
- Hakstege, A. L. (2007): Sub-aquatic confined disposal. In: Bortone, G. und L. Palumbo (Hrsg.) (2007): Sustainable Management of sediment resources. Volume 2: Sediment and dredged material treatment. S. 113-118. Elsevier
- PONS, L. J. (1973) Outline of genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulphate soils. In *Acid Sulphate Soils - Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils - I Introductory Papers and Bibliography* (ed. H. Dost). pp. 3-27
- Ortlam, D. und H. Schnier (1980): Erläuterungen zur Baugrundkarte Bremen. Senator für das Bauwesen – Kataster- und Vermessungsverwaltung Bremen (Hrsg.), 41 S.



## 7.11 Anhänge

- A1** Fachartikel: Gröger, J., Franke, J., Hamer, K. and H.D. Schulz (2009): Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33 (1): 17-27
- A2** Fachartikel: Gröger, J., Hamer, K. und H.D. Schulz (2008): Das Angriffspotential sulfatsaurer Böden in Norddeutschland - Der kombinierte Säure- und Sulfatangriff auf Beton. *Beton- und Stahlbetonbau* 103, Heft 8, 563-569.
- A3** Literaturstudie zum Projekt „Methodenentwicklung zur Beurteilung der Verwertungsfähigkeit von Bodenaushub (Auenlehme und Torf) im Land Bremen“
- A4** Formblatt: AG Boden / Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland (2009b): Geländeformblatt für Untersuchungen nach § 12 BBodSchV (Aufbringen von Materialien)
- A5** Rechenbeispiel zum chemisch-analytischen Teil der Handlungsempfehlung

Diesem Dokument ist nur der Anhang A5 beigelegt. Die Anhänge A1 und A2 sind im vorderen Teil dieser Arbeit zu finden. Der Anhang A3 ist auf Anfrage bei den Autoren zu erhalten. Der Anhang A4 ist online verfügbar (siehe Literaturverzeichnis).

## A5) Rechenbeispiel zur Handlungsempfehlung

Die gesamte Bilanzierung zur Abschätzung des Versauerungspotentials eines Bodens ist im Folgenden exemplarisch dargestellt.

### Titerbestimmung der Iodlösung (Kap. 8.1.4.2)

$$t = \frac{v_T \cdot c_T}{v_J \cdot c_J} \quad t = \frac{4,9 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{5 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 0,98$$

t	Titer der Iodlösung
v <sub>J</sub>	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
c <sub>J</sub>	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I)
v <sub>T</sub>	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
c <sub>T</sub>	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l

### Säurebildungspotential durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen (Kap. 8.1.5)

$$\text{SBP}_{\text{CRS}} = \frac{(t \cdot v_J \cdot c_J - v_T \cdot c_T)}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}} \quad \text{SBP}_{\text{CRS}} = \frac{(0,98 \cdot 10 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 2,5 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}})}{0,002 \text{ kg} \cdot \frac{40\%}{100\%}}$$

$$= 913 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$$

SBP <sub>CRS</sub>	Säurebildungspotential des Untersuchungsmaterials durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen, in mmol/kg
t	Titer der Iodlösung
v <sub>J</sub>	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
c <sub>J</sub>	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I)
v <sub>T</sub>	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
c <sub>T</sub>	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l
f	f = 100%
m <sub>B</sub>	Einwaage, in kg
w <sub>T</sub>	Trockenrückstand der Probe, in %

### Massenanteil chromreduzierbaren Schwefels (CRS) (Kap. 8.1.5)

$$\text{CRS} = \frac{0,01603 \cdot (t \cdot v_J \cdot c_J - v_T \cdot c_T)}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}}$$

$$\text{CRS} = \frac{0,01603 \cdot (0,98 \cdot 10 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 2,5 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}})}{0,002 \text{ kg} \cdot \frac{40\%}{100\%}}$$

$$= 14,6 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$$

CRS	Chromreduzierbarer Schwefel des Untersuchungsmaterials, in g/kg
t	Titer der Iodlösung
v <sub>I</sub>	zugegebene Menge Iodlösung, in ml
c <sub>I</sub>	Sollkonzentration Iodlösung, in mol/l Iod (I),
v <sub>T</sub>	zutitrierte Menge Thiosulfatlösung, in ml
c <sub>T</sub>	Konzentration Thiosulfatlösung, in mol/l
f	f = 100%
m <sub>B</sub>	Einwaage, in kg
w <sub>T</sub>	Trockenrückstand der Probe, in %

### Titrimetrische Säureneutralisationskapazität $\text{SNK}_T$ (Kap. 8.2.3.1)

$$\text{SNK}_T = \frac{v_s \cdot c_s}{m_B \cdot \frac{w_T}{f}}$$

$$\text{SNK}_T = \frac{0,0035 \text{ ml} \cdot 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}}{0,02 \text{ kg} \cdot \frac{40\%}{100\%}} =$$

$$438 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$$

$\text{SNK}_T$	Säureneutralisationskapazität des Untersuchungsmaterials, titrimetrisch, in mmol/kg
v <sub>S</sub>	zutitrierte Menge Säure, in l
c <sub>S</sub>	Konzentration der Säure, in mmol/l
f	f = 100%
m <sub>B</sub>	Einwaage, in kg
w <sub>T</sub>	Trockenrückstand der Probe, in %

**Berechnung des Säurebildungspotentials durch Eisen(II) (Kap. 8.2.3.2)**

$$SBP_{Fe} = \frac{a_{Fe} \cdot \beta_{Fe} \cdot \left[ v_s + v_{EL} + \frac{m_B}{h} \cdot \left( \frac{100\% - w_T}{f} \right) \right]}{55,85 \cdot m_B \cdot \frac{w_T}{f}}$$

$$SBP_{Fe} = \frac{2 \cdot 20 \frac{mg}{l} \cdot \left[ 0,0035 l + 0,1 l + \frac{0,02 kg}{1 kg/l} \cdot \left( \frac{100\% - 40\%}{100\%} \right) \right]}{55,85 \cdot 0,02 kg \cdot \frac{40\%}{100\%}} = 10 \frac{mmol}{kg}$$

$SBP_{Fe}$	Säurebildungspotential der Probe durch gelöstes Eisen(II), in mmol/kg
$a_{Fe}$	Säurebildungspotential von Eisen(II) = 2, in mol/mol
$\beta_{Fe}$	Eisenkonzentration, in mg/l
$v_s$	zutitrierte Menge Säure, in l
$v_{EL}$	Zugegebene Menge Eluent, in l
$m_B$	Einwaage (nass), in kg
$h$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 1, in kg/l
$f$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 100%
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

**Berechnung des Säurebildungspotentials durch Mangan(II) (Kap. 8.2.3.3)**

$$SBP_{Mn} = \frac{a_{Mn} \cdot \beta_{Mn} \cdot \left[ v_s + v_{EL} + \frac{m_B}{h} \cdot \left( \frac{100\% - w_T}{f} \right) \right]}{54,94 \cdot m_B \cdot \frac{w_T}{f}}$$

$$SBP_{Mn} = \frac{2 \cdot 5 \frac{mg}{l} \cdot \left[ 0,0035 l + 0,1 l + \frac{0,02 kg}{1 kg/l} \cdot \left( \frac{100\% - 40\%}{100\%} \right) \right]}{54,94 \cdot 0,02 kg \cdot \frac{40\%}{100\%}} = 3 \frac{mmol}{kg}$$

$SBP_{Mn}$	Säurebildungspotential der Probe durch gelöstes Mangan(II), in mmol/kg
$a_{Mn}$	Säurebildungspotential von Mangan(II) = 2, in mol/mol
$\beta_{Mn}$	Mangankonzentration, in mg/l
$v_s$	zutitrierte Menge Säure, in l
$v_{EL}$	Zugegebene Menge Eluent, in l
$m_B$	Einwaage (nass), in kg
$h$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 1, in kg/l
$f$	Einheitenkonvertierungsfaktor = 100%
$w_T$	Trockenrückstand der Probe, in %

**Bilanzierung (Kap. 6.1)**

$$SNK_N = SNK_T - SBP_{CRS} - SBP_{Fe} - SBP_{Mn}$$

$$SNK_N = 438 \text{ mmol/kg} - 913 \text{ mmol/kg} - 10 \text{ mmol/kg} - 3 \text{ mmol/kg} = \textbf{-488 mmol/kg}$$

$SNK_N$	Netto-Säureneutralisationskapazität = nach der Oxidation des Bodens verbleibende Restsäureneutralisationskapazität bis pH 4, in mmol/kg
$SNK_T$	Säureneutralisationskapazität des Untersuchungsmaterials, titrimetrisch, in mmol/kg
$SBP_{CRS}$	Säurebildungspotential durch anorganische reduzierte Schwefelverbindungen, in mmol/kg
$SBP_{Fe}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Eisen(II), in mmol/kg
$SBP_{Mn}$	Säurebildungspotential durch gelöstes Mangan(II), in mmol/kg

**Ergebnis**

**$SNK_N < 0$ : Bei dem beprobten Boden handelt es sich um einen potentiell sulfatsauren Boden.**



# 8 | Geofakten 24 - Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten

---

Walter Schäfer<sup>B</sup>, Ernst Gehrt<sup>B</sup>, Udo Müller<sup>B</sup>, Joachim.  
Blankenburg<sup>C</sup> and Jens Gröger<sup>A</sup>

<sup>A</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

<sup>B</sup>Geological Survey of Lower Saxony (LBEG), Germany  
Email [Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de)

<sup>C</sup>Geological Survey of Bremen (GDfB), Germany  
Email [jblankenburg@gdfb.de](mailto:jblankenburg@gdfb.de)

Guideline by the Geological Survey of Lower Saxony  
(Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, LBEG)  
(2010)

Available online: <http://www.lbeg.niedersachsen.de>



## Geofakten 24

■ Boden

### Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten

Schäfer, W., Gehrt, E., Müller, U., Blankenburg, J. & Gröger, J.

Juli 2010

#### 1. Einleitung und Problemstellung

Sulfatsaure Böden, mit einem pH-Wert  $< 4,0$ , entstehen bei Entwässerung und Belüftung pyrithaltiger Sedimente durch die Oxidation von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und die Bildung von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Pyrit und andere Schwefelverbindungen sind typische Bestandteile mariner Sedimente. In Niedersachsen finden sie sich in den Watten und Marschen der Küstengebiete, außerdem in den marinogenen Ton- und Mergelsteinen des Erdmittelalters (LANGER, PLUQUET & LARM o. J.). Gegenstand der Betrachtung sind die potenziell sulfatsauren Böden im Küstengebiet Norddeutschlands.

Man unterscheidet zwischen den durch Pyritoxidation unter aeroben Bedingungen, d. h. durch Belüftung entstandenen, aktuell sulfatsauren Böden und den anaeroben, wassergesättigten, potenziell sulfatsauren Böden bzw. Sedimenten. Wenn bei potenziell sulfatsauren Böden das Säurebildungspotenzial die Säureneutralisationskapazität übersteigt, werden sie bei Belüftung und Pyritoxidation zu aktuell sulfatsauren Böden.

Das Gefährdungspotenzial sulfatsaurer Böden ergibt sich durch

- extreme Versauerung ( $\text{pH} < 4,0$ ) des Bodens bzw. Baggergutes, die Pflanzenschäden verursacht (SCHÄFER, KUNTZE & BARTELS 1987),
- deutlich erhöhte Sulfatkonzentrationen im Bodenwasser bzw. Sickerwasser,
- erhöhte Schwermetallverfügbarkeit bzw. -löslichkeit und erhöhte Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser,
- hohe Gehalte an betonschädlichen Stoffen ( $\text{SO}_4^-$ , Säuren; vgl. GRÖGER, HAMER & SCHULZ 2008),
- hohe Korrosionsgefahr für Stahlkonstruktionen.

Insgesamt führen diese Eigenschaften zu Problemen bei der Behandlung von Bodenmaterial in den betroffenen Regionen. Eine Bewertung von Böden vor einer Baumaßnahme dient der Abschätzung des Versauerungspotenzials des umzulagernden Materials (s. Geofakten 25, SCHÄFER et al. 2010). Bereits bei der Planung und Ausweisung von Gebieten, z. B. im Rahmen von Flächennutzungsplänen, Bebauungsplänen, Trassenplanungen etc., können Bodeninformationen genutzt werden; die in Punkt 5 beschriebenen Auswertungskarten können erste Hinweise geben.

#### 2. Sulfatsaure Böden

Sulfatsaure Böden entstehen durch zwei chemische Prozesse, an denen Mikroorganismen beteiligt sind:

1. Pyritbildung ( $\text{FeS}_2$ ) in einer wassergesättigten (anaeroben) Umgebung und geogenetische Anreicherung von Pyrit in einem kalkarmen bzw. kalkfreien (klastischen) Sediment oder in über- bzw. durchschlickten Niedermoortorfen,
2. Pyritoxidation unter aeroben Bedingungen infolge einer natürlichen oder künstlichen Entwässerung oder bei Belüftung von Bodenaushub.

Die mit der Pyritoxidation einhergehende Versauerung des Bodens führt zur Bildung eines aktuell sulfatsauren Bodens und zur Anreicherung von Zwischenprodukten der Pyritoxidation (Jarosit).



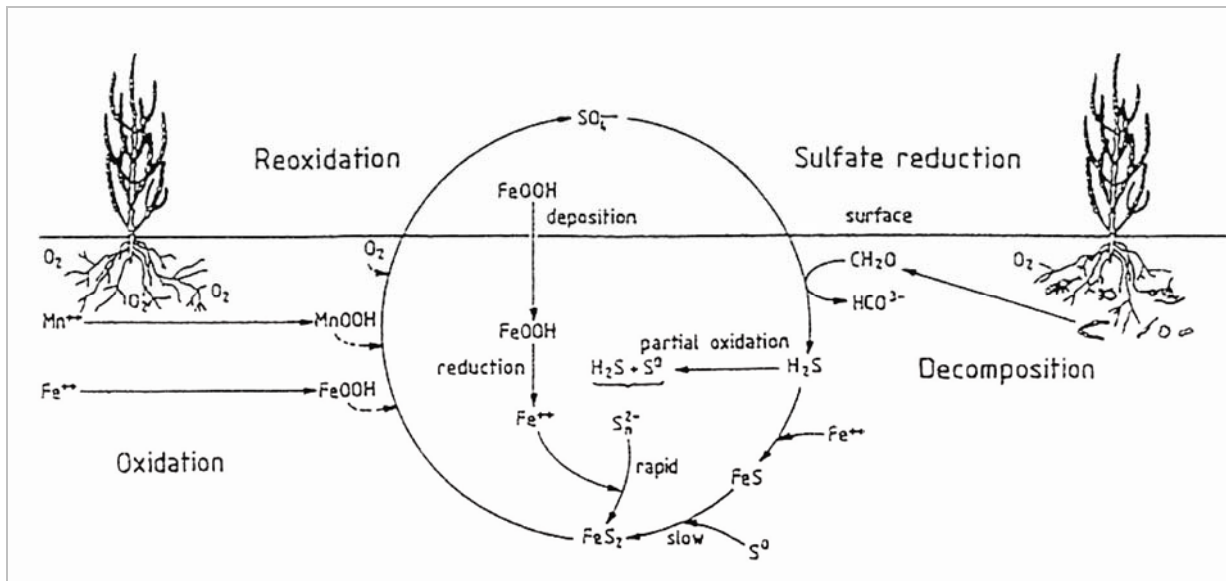


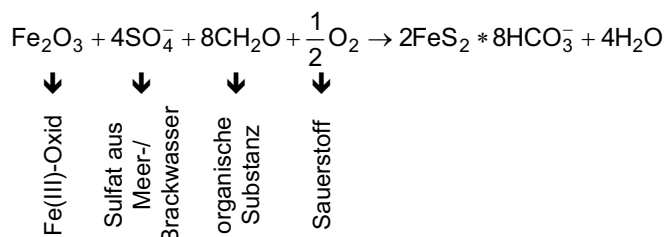
Abb. 1: Modell für den Schwefelkreislauf junger Salzmarshböden (nach BLOEM, LÜTTMANN & GIANI 1995).

Abbildung 1 zeigt den Schwefelkreislauf junger Marshböden: Durch Sulfatreduktion wird Pyrit (Eisendisulfid) gebildet. Bei Oxidation kommt es zur Jarositbildung (Maibolt) und Versauerung. Jarosit ist instabil und wird sukzessive unter Säurebildung zu Eisen(oxid)hydroxid umgewandelt.

## 2.1 Sulfatreduktion und Pyritbildung

Die Pyritbildung verläuft in folgenden Schritten (DENT 1986):

- Reduktion von Sulfationen zu Sulfiden durch sulfatreduzierende Bakterien; als Kohlenstoffquelle benötigen die Bakterien organische Substanz,
- partielle Oxidation von Sulfiden zu elementarem Schwefel/Polysulfiden,
- Bildung von FeS durch Verbindung von gelösten Sulfiden mit Eisen; das Eisen stammt von Eisen(III)-Ionen und wird mikrobiell zu Fe(II) reduziert,
- Bildung von Pyrit durch Verbindung von FeS mit elementarem Schwefel/Polysulfiden
- Die Pyritbildung wird durch die folgende Summenformel beschrieben:

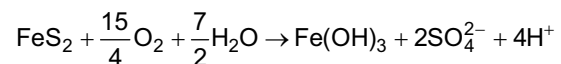


Daraus ergeben sich die folgenden essentiellen Voraussetzungen für die Pyritbildung:

- anaerobe Bedingungen,
- Zufuhr von sulfathaltigem Wasser (Meerwasser-/Brackwassereinfluss),
- Vorhandensein von organischer Substanz,
- Vorhandensein einer Eisenquelle.

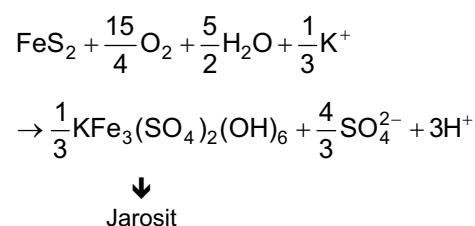
## 2.2 Pyritoxidation und Jarositbildung

Pyrit ist nur unter reduzierenden Bedingungen stabil. Durch Entwässerung und Belüftung der potenziell sulfatsauren Sedimente wird die Oxidation von Pyrit initiiert und dabei Säure freigesetzt. Die Oxidation von Pyrit verläuft in mehreren Schritten und umfasst chemische und mikrobiologische Prozesse. Das Ergebnis der Pyritoxidation mit Eisen(III)hydroxiden als Endprodukt kann als Summenformel wie folgt beschrieben werden:



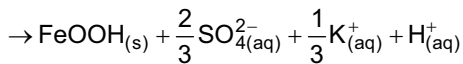
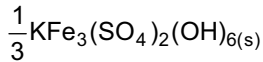
Diese Summenformel zeigt, dass bei der Pyritoxidation 4 mol Säure (H<sup>+</sup>) je mol Pyrit (FeS<sub>2</sub>) entstehen.

Unter bestimmten Redoxbedingungen und bei pH-Werten < 3,7 entsteht Jarosit als instabiles Zwischenprodukt der Pyritoxidation:



Die Jarositbildung ist an den charakteristischen blassgelben bzw. schwefelgelben Ablagerungen in Poren und Kluftflächen im Unterboden zu erkennen. Die regionale Bezeichnung für Jarosit ist Maibolt; er ist ein typisches Merkmal für einen aktuell sulfatsauren Boden.

### 2.3 Jarositlösung und Eisen(oxid)hydroxidbildung



Bei der Umwandlung von Jarosit in Eisen(oxid)-hydroxid wird Säure freigesetzt (nach LANGENHOFF 1986).

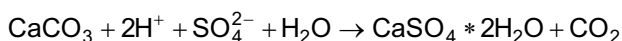
### 3. Potenziell sulfatsaure Sedimente

Ein pyrithaltiges Sediment wird als potenziell sulfatsaures Sediment (bzw. potenziell sulfatsaurer Boden) bezeichnet, wenn das Säurebildungspotenzial größer ist als die Säureneutralisationskapazität des Bodens. Bei Entwässerung und Belüftung entwickelt sich dann aus einem potenziell sulfatsauren Boden ein aktuell sulfatsaurer Boden.

Die Neutralisationskapazität des Bodens wird im Wesentlichen bestimmt durch

- Carbonate,
- austauschbare Basen,
- leicht verwitterbare Silikate.

Bei der Neutralisation der Säure durch Calciumcarbonat entsteht Gips (Calciumsulfat):



Die Neutralisationskapazität von 1 kg  $\text{CaCO}_3$  beträgt 20 mol Säure ( $\text{H}^+$ ). Da 1 mol Pyrit 4 mol  $\text{H}^+$  (Säure) freisetzt, wird die Säurebildung bei der Oxidation von 1 Gew.-% Pyritschwefel durch 3 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert. Die austauschbaren Basen in den Sedimenten des Küstenholozäns können die Säurebildung von etwa 0,5 Gew.-% Pyritschwefel neutralisieren. Die Löslichkeit der Silikate ist in der Regel so gering, dass die Bildung von extrem sauren Böden nicht verhindert wird. Damit ist im Bodenaushub von kalkfreien bzw. kalkarmen Sedimenten in der Regel ab einem Gehalt von 0,5 Gew.-% Pyritschwefel (Säure bildender Schwefel) mit der Bildung von sulfatsauren Böden zu rechnen.

Die potenziell sulfatsauren Sedimente des niedersächsischen Küstenholozäns enthalten im Mittel bis zu 2 Gew.-% Säure bildenden Schwefel, d. h. ab einem Carbonatgehalt von ca. 6 (7) Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  in diesen Sedimenten ist in der Regel nicht mehr mit der Ausbildung von sulfatsauren Böden zu rechnen.

### 4. Erkennen von sulfatsauren Böden und potenziell sulfatsauren Sedimenten

Sulfatsaure Böden entstehen durch Pyritoxidation in den belüfteten Horizonten des Bodens und sind an den folgenden Merkmalen zu erkennen:

- Charakteristische blassgelbe (schwefelgelbe) Flecken von Jarosit (Maibolt) in einer sonst grauen Matrix. Jarosit tritt in der Regel im mehr oder weniger aeroben Unterboden oberhalb des Grundwasserspiegels auf (Go- bzw. Go/r-Horizont). Aktuell sulfatsaure Niedermoor torfe zeigen keine Jarositbildung.
- Extreme Versauerung der jarosithaltigen Horizonte. Die pH-Werte liegen in der Regel  $< 3,7$ .
- Hohe Gehalte an löslichem Eisen im Dränwasser. Starke Verockerung von Dränrohren und Drängräben.

Sulfatsaure Böden werden in der Regel von potenziell sulfatsauren Sedimenten unterlagert.

Potenziell sulfatsaure Sedimente mit hohen Pyritgehalten sind nur indirekt zu erkennen an:

- anaeroben, wassergesättigten Bedingungen, i. d. R. weichplastischer Konsistenz,
- dunkelgrauen bis grünlich-grauen Farben, häufig mit schwarzen Flecken ( $\text{FeS}$ ),
- teilweise zersetzten (häufig geschwärzten) Pflanzenresten, in der Regel  $> 8$  Gew.-% organische Substanz, oder über- bzw. durchschlickte Niedermoor torfe,
- klastischen Sedimenten mit  $> 30$  % Ton, häufig mit Torfschichten verzahnt,
- Carbonatfreiheit bis Carbonatarmut (Probe mit 10%iger  $\text{HCl}$ ),
- häufigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch.

Die in den Geofakten 25 (SCHÄFER et al. 2010) beschriebenen Vor-Ort-Schnellmethoden und einfache Labormethoden können die Diagnose von potenziell sulfatsauren Sedimenten unterstützen.

Bei positivem Befund sind weitergehende Untersuchungen (s. Geofakten 25, SCHÄFER et al. 2010) zu empfehlen.

## 5. Hinweise zur Vorerkundung

Die Auswertungskarten „Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten“ geben erste Hinweise auf die Problemgebiete. In Karte 1 (s. Abb. 3) werden die potenziell sulfatsauren Böden von 0–2 m und in Karte 2 (s. Abb. 4) die potenziell sulfatsauren Sedimente von 2 m bis zur Basis des Küstenholozäns dargestellt. Karte 2 ist nur für den westlichen Küstenraum vorhanden. Die Karte „Relief des Küstenholozäns“ liefert Hinweise zur Mächtigkeit der holozänen Sedimente. Die Karten sind im Detail über den Kartenserver des LBEG (<http://nibis.lbeg.de/cardomap3>) zu erreichen (s. Abb. 2).



Abb. 2: Kartenserver.

### 5.1 Kartiereinheiten

In Tabelle 1 sind die Inhalte der Kartiereinheiten, die Bewertung hinsichtlich des Auftretens von potenziell sulfatsauren Sedimenten und Kartiermaßnahmen beschrieben.

Die Kartiereinheiten für die Blattrandlegende umfassen folgende Gruppen:

GR1: aktuell sulfatsaure Böden

Standorte mit Maibolt auf Grundlage der Bodenschätzung und der BK 25.

GR2: Gebiete, in denen potenziell sulfatsaure Böden auftreten

Potenziell sulfatsaure Böden bzw. Sedimente mit Anreicherung von Säure bildenden Sulfiden:

- carbonatfrei/carbonatarm/carbonathaltig,
- > 8 Gew.-% organische Substanz,
- klastische Sedimente > 30 % Ton,
- brackische, brackisch-lagunäre, limnisch-lagunäre Sedimente,
- klastische Sedimente, mit Torfschichten verzahnt,
- Sedimente sind reduziert, grau, in Umgebung von Pflanzenresten blauschwarz,
- halb reif bis unreif, d. h. weichplastische bis weichbreiige Konsistenz.

GR2.1: potenziell sulfatsaure Böden, carbonatfrei  
Standorte mit potenziell extremer Bodenversauerung ohne freies Carbonat.

Entwicklung unter aeroben Bedingungen:

- extreme Bodenversauerung ( $\text{pH} < 3,5$ ),
- hohe  $\text{SO}_4$ -Austräge,
- erhöhte Schwermetalllöslichkeit, d. h. erhöhte Schwermetallverfügbarkeit und erhöhte Schwermetallausträge,
- Pflanzenschädigung (Al-Toxizität).

Organomarschen nach BK 25, lagunäre Ablagerungen nach GK 50, stark organische Profile nach Bodenschätzung (Mo oder Darg), Varianten Y3 und Y4 der Küstenkarte.

GR2.2: potenziell sulfatsaure Böden, carbonatfrei bis mittel carbonathaltig

Standorte häufig mit freiem Carbonat (1–7 %  $\text{CaCO}_3$ ) und dann nur schwacher bis mäßiger Bodenversauerung.

Entwicklung unter aeroben Bedingungen:

- Entkalkung bis maximal mäßige Bodenversauerung,
- hohe  $\text{SO}_4$ -Austräge,
- eventuell leicht erhöhte Schwermetalllöslichkeit.

Die Versauerung kann durch die Anteile der Carbonate gepuffert bzw. verzögert werden.

GR2.3: Über- und Unterlagerungen von Torf und Ton

Grenzbereich zwischen marinen Sedimenten und Mooren (marinogenen Sedimenten über Torf oder Torf über marinogenen Sedimenten) und Wechselagerungen von Torf und marinogenen Sedimenten.

- carbonatfrei bis carbonathaltig,
- örtlich klastische Sedimente mit Torfschichten verzahnt; dort sind die Bildungsbedingungen für sulfatsaure Böden gegeben.

GR2.4: carbonatfreie, tonige und brackische Sedimente

In dieser Kategorie sind die tonigen Sedimente des Sietlandes zusammengefasst, die in der Fläche nur geringe Anteile an organischer Substanz aufweisen. Nach der Kartierung der BK 25 treten in diesen Arealen jedoch mit geringem Flächenanteil stärker organische Bildungen und aktuell sulfatsaure Böden mit Maibolt auf. Diese sind nur kleinräumig vorhanden und daher in der BK 25 nicht verortet. Bei Baumaßnahmen ist eine Vorerkundung notwendig. Dabei ist besonders auf tiefer gelegenes, feuchtes Grünland zu achten.

GR2.5: carbonathaltige, tonige und brackische Sedimente

Wie bei GR2.4 liegen hier brackische Sedimente vor, die jedoch freies Carbonat aufweisen. In der Fläche haben die Böden nur geringe Anteile an organischer Substanz. Aktuell sulfatsaure Böden und Organomarschen treten nur äußerst selten auf. Bei Baumaßnahmen ist eine Vorerkundung notwendig. Dabei ist besonders auf tiefer gelegenes, feuchtes Grünland zu achten.

GR2.6: marinogene Substrate ohne sulfatsaure Böden

Diese Kategorie umfasst die junge marine Marsch und die Gebiete des Gezeitenfluvials (Flussmarsch) ohne Hinweise auf sulfatsaure Böden. Gleichzeitig wird mit dieser Kategorie der Suchraum der Marschen vervollständigt.

Neben den genannten Gruppen werden in der Karte zur Vervollständigung noch die Gebiete mit Nieder- und Hochmooren ausgewiesen. In den Niedermooren können bei hohem Anteil an klastischen Sedimenten potenziell sulfatsaure Böden auftreten. In den Hochmooren ist das Auftreten von potenziell sulfatsauren Substraten unwahrscheinlich. Unter dem Hochmoortorf ist aber ggf. auf diese Substrate zu achten.

Besonders in den Legendeneinheiten GR1 bis GR2.5 sind vor Baumaßnahmen weitere Vorerkundungen (s. Geofakten 25, SCHÄFER et al. 2010) zu empfehlen.

Tab. 1: Kurzbeschreibung der Kartiereinheiten für die Blattrandlegende.

Farbe	Kürzel	Inhalt	Kurzbeschreibung	Einstufung*	Maßnahme für Kartierung
	GR1	aktuell sulfatsaure Böden	vorherrschend Standorte mit Maibolt (Jarosit)	sehr hoch	<ul style="list-style-type: none"> <li>flächige Erkundung mit engem Raster, ggf. bis zur Holozänbasis,</li> <li>Prüfung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Salzsäure (Kalknachweis).</li> </ul>
	GR2.1	potenziell sulfatsaure Böden, carbonatfrei	vorherrschend Standorte mit potenzieller extremer Bodenversauerung (Organomarschen)	oben sehr hoch, Untergrund z. T. hoch – sehr hoch	
	GR2.2	potenziell sulfatsaure Böden, carbonatfrei bis mittel carbonathaltig	bei freiem Carbonat überwiegend potenziell schwache bis mäßige Bodenversauerung; wenn carbonatfrei, starke Bodenversauerung	mittel – hoch	
	GR2.3	Über- und Unterlagerungen von Torf und Ton	überwiegend Moormarschen und Torfdecken über Ton	mittel – hoch	<ul style="list-style-type: none"> <li>Erkundung bei begründeten Hinweisen,</li> <li>Prüfung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Salzsäure (Kalknachweis).</li> </ul>
	GR2.4	carbonatfreie tonige und brackische Sedimente	stetiges Auftreten von sulfatsauren Böden mit geringem Flächenanteil	mittel	
	GR2.5	carbonathaltige tonige und brackische Sedimente	stetiges Auftreten von potenziell schwach bis mäßig sauren Böden durch freies Carbonat mit geringem Flächenanteil	gering	Erkundungsmaßnahmen nur in begründeten Ausnahmen
	GR2.6	marinogene Substrate ohne sulfatsaure Böden	junge See- und Flussmarschen ohne die Bildungsbedingungen für sulfatsaure Böden	gering	
		Niedermoore im Küstenholozän	geringer Flächenanteil potenziell sulfatsaurer Böden	gering, örtlich mittel – hoch	
		Hochmoore im Küstenholozän	keine Bildungsbedingungen für sulfatsaure Böden	gering	

\* Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von potenziell sulfatsauren Sedimenten.

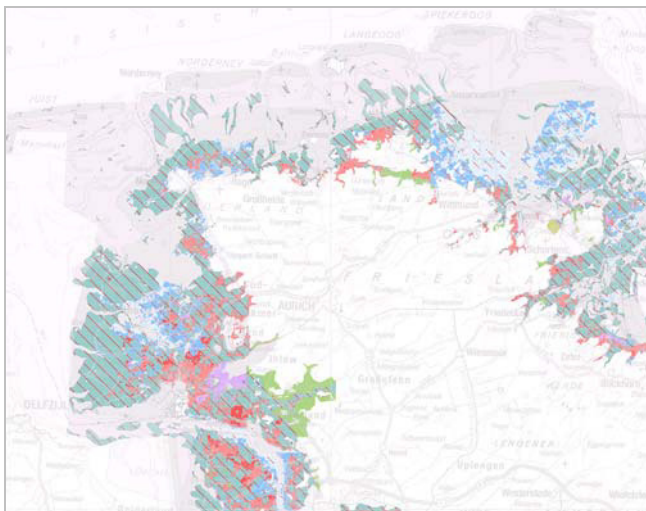


Abb. 3: Auswertungskarte 1 „Sulfatsaure Böden“, Tiefenbereich 0–2 m.

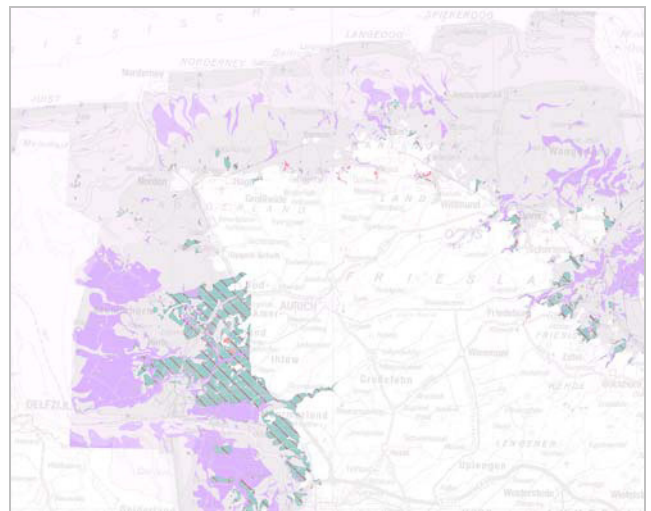


Abb. 4: Auswertungskarte 2 „Sulfatsaure Böden“, Tiefenbereich ab 2 m.



## 6 Grundlagen der Auswertungskarten „Sulfatsaure Böden“

In der Auswertungskarte 1 (Tiefe 0–2 m) sind verschiedene Ausprägungen dargestellt. Hier wird das Gebiet des Küstenholozäns mit den Marschböden betrachtet. Die Marschen nehmen in Niedersachsen ca. 3 900 km<sup>2</sup> ein. Diese Fläche entspricht einem Anteil von ca. 8 % an der niedersächsischen Landesfläche. In die Untersuchung wurden die Gebiete der Flussmarschen oberhalb von Hamburg nicht mit einbezogen, da diese Gebiete zwar tidebeeinflusst waren, ein signifikant erhöhter Sulfatgehalt durch den Einfluss von Meerwasser aber nicht gesichert ist.

Für die Fragestellung der sulfatsauren Böden sind insbesondere Hinweise auf aktuell sulfatsaure Böden (Maibolt oder Jarosit) sowie auf hohe Gehalte an organischer Substanz bei gleichzeitigem hohem Tongehalt und hoch anstehendem Grundwasser von Bedeutung. Diese Angaben sind in verschiedenen Datenquellen vorhanden. Für die Erstellung der Karte zur Verbreitung der potenziell sulfatsauren Böden wurden die folgenden Unterlagen ausgewertet:

1. Bodenkarte von Niedersachsen 1 : 25 000 (BK 25),
2. Daten der Bodenschätzung,
3. Geologische Karte von Niedersachsen 1 : 50 000 (GK 50),
4. Geologische Küstenkarte von Niedersachsen (GBPK 25),
5. Bodenübersichtskarte von Niedersachsen 1 : 50 000 (BÜK 50).

Die Auswertungskarte 2 (Tiefe > 2 m) beruht ausschließlich auf der Geologischen Küstenkarte von Niedersachsen (GBPK 25).

### 6.1 Bodenkarte von Niedersachsen (BK 25)

Die BK 25 wurde von 1960–1970 kartiert. Nacharbeiten erfolgten bis 1990. Insgesamt liegen für 55 Kartenblätter Kartierungen vor. Die Karten wurden nach 1990 digitalisiert und 2009 im Rahmen der Arbeiten für die BK 50 von Niedersachsen in die heutige Systematik übersetzt. Dabei wurden 3 340 km<sup>2</sup> der Marsch ausgewertet. Das entspricht etwa 86 % der niedersächsischen Marsch. Die BK 25 weist Areale mit aktuell sulfatsauren Organomarschen sowie Organomarschen mit hohem Potenzial für sulfatsaure Böden direkt aus. In der Fläche sind die Kalkgehalte in Tiefenstufen darge-

stellt. Die Differenzierung in die marine, die brackische und die Flussmarsch erlaubt, die Suchräume für potenziell sulfatsaure Böden einzugrenzen. Im Gebiet der normalen Brackmarsch (MBn) und Knickmarsch treten punktuell kleine Gebiete mit Maiboltbildungen auf. Diese Gebiete sind in der BK 25 durch Signaturen gekennzeichnet.

### 6.2 Daten der Bodenschätzung

Die Daten der Bodenschätzung liegen für etwa 90 % der Marsch vor. Neben einer detaillierten Abgrenzung sind in ihnen Angaben zu folgenden Parametern enthalten:

- Maibolt in der Horizontansprache (aktuell sulfatsaure Böden),
- Böden mit hohem Gehalt an organischer Substanz und hohem Tongehalt (Bodenart T und LT) sowie Angaben zu moor- oder anmoorartigen Gehalten an organischer Substanz,
- Merkmal Da in der Bodenart: Die Bezeichnung Da (Darg) weist, wie die Angabe von Moor- oder Anmoormerkmalen, auf hohe Gehalte an organischer Substanz hin und ist in Kombination mit hohen Tongehalten ein Zeiger für das Vorkommen von potenziell sulfatsauren Böden.
- Kalk im Profil: Die Ansprache der Kalkgehalte ist ein sehr sicheres und zuverlässiges Merkmal der Bodenschätzung. Im Kontext der sulfatsauren Böden ist ein erhöhter Kalkgehalt als positiv einzuschätzen, weil dadurch bei einer Oxidation die Versauerung gepuffert werden kann. Zusammen mit den Angaben der BK 25 ergibt sich ein geschlossenes Bild der Kalkgehalte im oberflächennahen Bereich.
- Überlagerung von Ton durch Moor (Mo/T, Mo/LT) und von Moor durch Ton (Moormarschen, T/Mo und LT/Mo).

### 6.3 Geologische Karte von Niedersachsen (GK 50)

Die GK 50 von Niedersachsen liegt flächendeckend vor. In Bezug auf einige Merkmale ergänzt sie die BK 25 bzw. ersetzt sie, wo diese nicht vorliegt. Bedeutsam sind die Angaben „brackisch“ und „lagunär“ zur Genese.

#### **6.4 Geologische Küstenkarte von Niedersachsen (GBPK 25)**

Diese Karte (STREIF 1998) liegt für das Gebiet zwischen Weserästuar und Ems vor. Von Cuxhaven bis Hamburg wurde sie noch nicht erarbeitet. Die Karte erlaubt Aussagen bis zur Holozänbasis. Dies ist u. a. für tiefgreifende Gründungen wichtig. Für die Fragestellung sind die Verzahnungsbereiche zwischen marinen Sedimenten und Torf relevant. Unterschieden werden die vier Typen Y1–Y4, wobei Y1 und Y2 durch die marinen Sedimente und Y3 und Y4 durch die Torfe dominiert werden. In den Letztgenannten wird die Wahrscheinlichkeit der Pyritbildung als deutlich erhöht angenommen. In den Varianten Y1 und Y2 sind die Sedimente häufiger carbonathaltig, die bei der Pyritoxidation gebildete Säure wird entsprechend abgepuffert.

#### **6.5 Bodenübersichtskarte von Niedersachsen (BÜK 50)**

Die BÜK 50 wurde im Wesentlichen für die Abgrenzung der Marsch und der in die Marsch eingeschlossenen Moore verwendet. Sie liegt flächendeckend vor.

#### **6.6 Bewertung**

Die Erstellung der Karte 1 (s. Abb. 3) erfolgte in folgenden Schritten:

- Prüfung der Einzelkarten in Bezug auf die Aussagekraft für sulfatsaure Böden,
- Festlegung der zu benutzenden Parameter in den jeweiligen Kartenwerken,
- Verschneidung der Informationsebenen: 750 000 Teilflächen mit ca. 9 000 Kombinationen der Informationen,
- Bewertung der Parameterkombination für die Zielgröße „sulfatsaure Böden“ und Zuweisung der Ergebnisgruppen,
- Darstellung in der Auswertungskarte „Sulfatsaure Böden“ (Tiefenbereich 0–2 m).

Bei der Bewertung der Inhalte wurde eine Hierarchie für die verwendeten Daten festgelegt. Dabei wurde die Geologische Küstenkarte (Y-Einheiten) immer hinterlegt; die Information der BK 25 und die Daten der Bodenschätzung flossen gleichberechtigt ein. Es wurde die jeweilige Information über sulfatsaure Böden übernommen. Die Information aus der GK 50 wurde vor allem dort benötigt, wo aus der BK 25, den Daten der Bodenschätzung und der Geologischen Küstenkarte nur unzureichende Informationen vorliegen (s. o.).

## Literatur

BLOEM, E., LÜTTMANN, B. & GIANI, L. (1995): Jahreszeitliche Schwefeldynamik semisubhydrischer Salzmarschen. – Z. Pflanzenern. Bodenkde. **158**, 251–256.

DENT, D. (1986): Acid sulphate soils: a baseline for research and development. – ILRI publication **39**; Wageningen.

GRÖGER, J., HAMER, K. & SCHULZ, H. D. (2008): Das Angriffspotenzial sulfatsaurer Böden in Norddeutschland - Der kombinierte Säure- und Sulfatangriff auf Beton. – Beton- und Stahlbetonbau **103**, Heft **8**, 563–569.

KARTENSERVR LBEG: <http://nibis.lbeg.de/cardo-map3>.

LANGENHOFF, R. (1986): Distribution, mapping, classification und use of acid sulphate soils in the tropics. – Stichting voor Bodemkartering. Stencil nr. 6978, Interne Mededeling nr. **74**, STIBOKA; Wageningen.

LANGER, A., PLUQUET, E. & LARM, A. (o. J.): Untersuchungen zur Freisetzung von Sulfat aus Böden und Gesteinen in Niedersachsen. – Hannover (LBEG).

SCHÄFER, W., KUNTZE, H. & BARTELS, R. (1987): Bodenentwicklung aus Spülgut in Deponieflächen. – Geol. Jb. **F 22**, 79 S., 24 Abb., 41 Tab.; Hannover.

SCHÄFER, W., PLUQUET, E., WEUSTINK, A., BLANKENBURG, J. & GRÖGER, J. (2010): Handlungsempfehlungen zur Bewertung von und Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten. – Geofakten **25**: 8 S., 4 Abb., 2 Tab.; Hannover (LBEG).

STREIF, H. (1998): Die Geologische Küstenkarte von Niedersachsen 1 : 25 000 - eine neue Planungsgrundlage für die Küstenregion. – Zeitschr. f. angewandte Geol. **44**: 183–194.

---

## Impressum:

Die Geofakten werden vom Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) herausgegeben und erscheinen unregelmäßig bei Bedarf. Der Bezug beim LBEG ist kostenlos.

Die bisher erschienenen Geofakten können unter <http://www.lbeg.niedersachsen.de> abgerufen werden.

© LBEG Hannover 2010

Version: 25.11.2010

## Autoren

- Dr. Ernst Gehrt, Tel.: 0511/ 643-3601  
mail: [Ernst.Gehrt@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Ernst.Gehrt@lbeg.niedersachsen.de)
- Dr. Walter Schäfer, Tel.: 0511/ 643-3264  
mail: [Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de)
- Dr. Udo Müller, Tel.: 0511/ 643-3594  
mail: [Udo.Mueller@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Udo.Mueller@lbeg.niedersachsen.de)  
Landesamt für Bergbau,  
Energie und Geologie  
Stilleweg 2, 30655 Hannover  
Internet: <http://www.lbeg.niedersachsen.de>
- Dr. Joachim Blankenburg, Tel.: 0421/ 218 659-10  
mail: [jblankenburg@gdfb.de](mailto:jblankenburg@gdfb.de)  
Geologischer Dienst für Bremen,  
Marum-Gebäude  
Leobener Straße, 28359 Bremen  
Internet: <http://www.gdfb.de/>
- Jens Gröger  
mail: [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de), Tel.: 0421/ 218-65119  
Universität Bremen  
Fachbereich Geowissenschaften  
Postfach 330440, 28334 Bremen  
Internet: <http://www.geo.uni-bremen.de>



# 9 | Geofakten 25 - Handlungsempfehlungen zur Bewertung und zum Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten

---

Walter Schäfer<sup>B</sup>, Erich Pluquet<sup>B</sup>, Andree Weustink<sup>B</sup>,  
Joachim Blankenburg<sup>C</sup> and Jens Gröger<sup>A</sup>

<sup>A</sup>University of Bremen, Department of Geosciences  
Geochemistry and Hydrogeology Division, Germany  
Email [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de)

<sup>B</sup>Geological Survey of Lower Saxony (LBEG), Germany  
Email [Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de)

<sup>C</sup>Geological Survey of Bremen (GDfB), Germany  
Email [jblankenburg@gdfb.de](mailto:jblankenburg@gdfb.de)

Guideline by the Geological Survey of Lower Saxony  
(Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, LBEG)  
(2010)

Available online: <http://www.lbeg.niedersachsen.de>



## Geofakten 25

■ Boden

### Handlungsempfehlungen zur Bewertung und zum Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten

Schäfer, W., Pluquet, E., Weustink, A., Blankenburg, J. & Gröger, J.

November 2010

#### 1 Einleitung

Diese Handlungsempfehlungen haben das Ziel, erste Hinweise zu den folgenden Punkten zu geben:

- Vorerkundung und Probenahme,
- Abschätzung des Versauerungspotenzials von Bodenaushub,
- Vermeidung/Minimierung von Bodenaushub,
- Vor-Ort-Management,
- Umlagerung/Ablagerung
  - unter reduzierenden Bedingungen (subaquatisch),
  - unter teilweise reduzierenden Bedingungen (semiterrestisch),
  - unter oxidierenden Bedingungen (terrestisch).

Die Hinweise sind beschränkt auf Bodenaushub der (potenziell) sulfatsauren Sedimente (Böden) des Küstenholozäns.

#### 2. Vorerkundung

Die Vorerkundung sollte die regionalen geologischen und bodenkundlichen Gegebenheiten berücksichtigen.

Die Auswertungskarten „SSB50-Sulfatsaure Böden, Tiefenbereich 0–2 m“ und „SSB50T-Sulfatsaure Böden, Tiefenbereich ab 2 m“ sind im Kartenserver des LBEG (<http://nibis.lbeg.de/cardomap3>) verfügbar und geben erste Hinweise auf Problemgebiete (s. a. Geofakten 24, SCHÄFER et al. 2010).

In diesen Gebieten, besonders im Bereich der ausgewiesenen Legendeneinheiten GR1 bis GR2.5 und Niedermoor, sind vor der Durchführung von Baumaßnahmen weitere Vorerkundungen, z. B. Erkundungsbohrungen, zu empfehlen, da die Auswertungskarten maßstabsbedingt nicht als alleiniges Kriterium der Vorerkundung dienen können.

nen. In der Regel sollte hierbei ein Sachverständiger hinzugezogen werden.

#### 3. Probenahme

Die Beprobungsempfehlungen gelten für Bodenproben, die durch Bohrungen oder in der Profilwand entnommen werden. Sie gelten nicht für die Beprobung von Haufwerken. Die Beprobung des Bodens erfolgt tiefenorientiert unter Berücksichtigung von Horizont- und Schichtgrenzen, wobei die Probenahme den Raum bis 1 m unter der geplanten Eingriffstiefe einschließen sollte, sofern aufgrund von Grundwasserhaltungsmaßnahmen während der Baumaßnahme eine mögliche Versauerung zu erwarten ist.

Das Beprobungskonzept ist nach der Art des geplanten Eingriffs und der geplanten Strecke bzw. Fläche auszurichten. Unterschieden wird zwischen linearen (z. B. Leitungsbau) und nichtlinearen Eingriffen. Die Empfehlungen zur Probenahme bei nichtlinearen Eingriffen enthält Tabelle 1.

Tab. 1: Empfehlungen für den Beprobungsumfang bei nichtlinearen Eingriffen.

Größe des Eingriffs	erforderliche Bohrungen
bis 1 ha	4
1 – 2 ha	6
2 – 3 ha	8
3 – 4 ha	10
> 4 ha	mindestens 2 pro ha

Zur Ableitung von differenzierten Handlungsempfehlungen wird die Untersuchung von Einzelproben empfohlen. Mischproben können lediglich ein erstes Bild über die zu erwartenden mittleren Eigenschaften des Bodenaushubs vermitteln. Die Proben sollten feldfeucht luftdicht verpackt und anschließend gekühlt werden. Ist eine sofortige Untersuchung im Labor nicht möglich, müssen sie bis zur Analyse tiefgefroren werden.

Bei linearen Eingriffen wird empfohlen, mindestens alle 50 m eine Sondierung durchzuführen. Da die Pyritanreicherung häufig nesterweise erfolgt, ist ein enger Bohrabstand notwendig.

Die Böden und Sedimente sind nach KA 5 (AG BODEN 2005) in verkürzter Fassung nach dem „Geländeformblatt für die Untersuchungen nach § 12 BBodSchV (Aufbringen von Materialien)“ zu beschreiben. Aufzuführen sind hier:

- Bodenart (Torf, Mineralboden, Bodenprofil etc.), Abschätzung von Korngröße, Farbe, Humusgehalt, Geruch, sichtbaren Pflanzenresten (z. B. Schilf) etc.,
- Beschreibung der Fleckungen, Hydromorphie Merkmale, vor allem strohgelber Jarositflecken,
- Carbonatgehalt,
- Konsistenz,
- Wasserstand unter GOF im Bohrloch und/oder in angrenzenden Gewässern,
- Auftreten von Eisenfällungen in den umgebenden Gewässern bzw. Gräben,
- Fotos des Bohrkerns bzw. des Profilanschnitts.

Als Vor-Ort-Schnellmethode sollten folgende Untersuchungen vorgenommen werden:

- Salzsäure-Schnelltest mit 10%iger HCl (Carbonatgehalt und säureflüchtige Sulfide, H<sub>2</sub>S-Geruch bei Kontakt des Bodens mit Salzsäure),
- optional: pH-Wert im Boden (Einstichmessung oder in Wasser fest/flüssig 1 : 5).

#### **4. Hinweise zur Bodenuntersuchung, Parameterumfang**

Einfache Labormethoden können die o. g. Vor-Ort-Methoden ergänzen und die Diagnose von potenziell sulfatsauren Sedimenten unterstützen:

- SO<sub>2</sub>-Freisetzung beim Glühen einer Bodenprobe (stechender Geruch),
- pH-Messung vor und nach Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; bei potenziell sulfatsauren Sedimenten sinkt der pH-Wert nach Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stark ab,
- Inkubation von Probenmaterial an der Luft und regelmäßige Messung des pH-Wertes über einen Zeitraum von 3–6 Monaten.

Anhand dieser Parameter lässt sich die zu untersuchende Probenanzahl fallweise reduzieren. Ausgewählte Proben sollten im Regelfall auf die nachfolgend genannten Parameter untersucht werden:

- Humusgehalt nach DIN ISO 10694 (DIN 1996) bzw. Glühverlust nach DIN 19684-3 (DIN 1977b),
- pH-Wert nach DIN ISO 10390 (DIN 2005) und aktueller Kalkbedarf nach DIN 19684-1 (DIN 1977a),
- Carbonatgehalt nach DIN ISO 10693 (DIN 1997),
- Säurebildender Schwefel
  - aus Jarosit und Pyrit nach FEIGE & LEISEN (1973) bzw. DIN 19684-9 (DIN 1977c, nur Pyrit),
  - aus Pyrit nach DIN 51724-2 (DIN 1999) bzw. GRÖGER, HAMER & BLANKENBURG (2009),
- Trockenrohdichte nach DIN ISO 11272 (DIN 2001).

#### **5. Hinweise zur Abschätzung der Versauerungsgefährdung**

Aus der Differenz der Säureneutralisationskapazität und des Säurebildungspotenzials eines Bodenmaterials oder Sedimentes kann das mögliche Eintreten einer Versauerung (pH < 4) bei Belüftung bzw. der Kalkbedarf ermittelt werden.

##### **5.1 Säurebildungspotenzial (SBP)**

Zur Bestimmung des Säurebildungspotenzials stehen zwei verschiedene Verfahren zur Verfügung:

1. Der Säure bildende Schwefel aus Jarosit und Pyrit kann durch Bestimmung nach FEIGE & LEISEN (1973) bzw. nach DIN 19684-9 (DIN 1977c, nur Pyrit) erfolgen. Das Verfahren kann bei Torfmaterialien zu Fehlbewertungen führen.
2. Der Säure bildende Schwefel aus Pyrit kann als chromreduzierbarer Schwefel nach DIN 51724-2 (DIN 1999) bzw. GRÖGER, HAMER & BLANKENBURG (2009) oder GRÖGER et al. (2009) bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich nicht für Materialien, die bereits auf < pH 4 versauert sind, da Säure bildende Zwischenprodukte wie Jarosit nicht erfasst werden.

## 5.2 Säureneutralisationskapazität (SNK)

Sind die potenziell sulfatsauren Sedimente carbonathaltig, kann der Carbonatgehalt nach DIN ISO 10693 (DIN 1997) bestimmt werden, um die Säureneutralisationskapazität zu berechnen. Allerdings können auch carbonatarme oder -freie Bodenmaterialien über eine relevante SNK verfügen. Die Säureneutralisationskapazität sollte in diesem Fall durch Titrationsverfahren bestimmt werden (GRÖGER, HAMER & BLANKENBURG 2009).

Aus der Bilanzierung von SBP und SNK leitet sich die Versauerungsgefährdung ab:

$SBP > SNK \rightarrow$  Es ist eine Versauerung auf pH-Werte  $< 4$  zu erwarten.

Zur Neutralisation eines Bodenmaterials kann aus dem aktuellen Kalkbedarf ( $KB_{akt}$ ) nach DIN 19684-1 (DIN 1977a), der SNK und dem SBP (entspricht dem potenziellen Kalkbedarf  $KB_{pot}$ ) der Gesamtkalkbedarf ( $KB_{ges}$ ) ermittelt werden:

$$KB_{ges} = KB_{akt} + (KB_{pot} - SNK)$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der  $KB_{pot}$ , als chromreduzierbarer Schwefel bestimmt, nicht den säurebildenden Schwefel von Jarosit umfasst. In Torfmaterialien kann die Bestimmung nach DIN 19684-9 (DIN 1977c) zu einer deutlichen Überschätzung des  $KB_{pot}$  führen.

Nach praktischen Erfahrungen im Rahmen von Feldversuchen mit potenziell sulfatsaurem Spülgut wurde ein Kalkbedarf von 20–30 t  $CaCO_3/ha$  je dm Schichtmächtigkeit bzw. 20–30 kg  $CaCO_3/m^3$  ermittelt (SCHÄFER, KUNTZE & BARTELS 1987).

Die Kalkzufuhr kann auch durch Vermischung mit eventuell vorhandenen carbonathaltigen Sedimenten erfolgen.

## 6. Hinweis zum Umgang mit potenziell sulfatsauren Sedimenten

Ziel aller Maßnahmen muss eine Vermeidung negativer Auswirkungen auf Schutzgüter sein. Gleichzeitig sollte der Material-, Arbeits- und Kostenaufwand minimiert werden.

Beim Umgang mit potenziell sulfatsauren Sedimenten sollten grundsätzlich drei Kernstrategien verfolgt werden, die wie folgt zu priorisieren sind:

1. Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs,
2. Vor-Ort-Management,
3. Umlagerung/Ablagerung.

## 6.1 Strategien zur Vermeidung oder Minimierung des Eingriffs

Die Vermeidung von potenziell sulfatsaurem Bodenaushub könnte bereits bei der Planung von Maßnahmen, z. B. bei der Erstellung von Bebauungsplänen und der Ausweisung von Gewerbegebieten berücksichtigt werden. Hier könnten bereits Eingriffe in Arealen vermieden werden, die aus Kartenauswertungen bzw. Voruntersuchungen als gefährdet identifiziert wurden. In solchen Fällen wäre es sinnvoll, eine Alternativfläche für die geplante Maßnahme zu ermitteln. Ist es nicht möglich, den Eingriff an einem bestimmten Ort zu vermeiden, sollte geprüft werden, ob die Lage der Eingriffe auf der Zielfläche (damit also in den meisten Fällen die Lage der Bebauung) so angepasst werden kann, dass möglichst wenig potenziell sulfatsaures Bodenmaterial betroffen ist.

Wenn die oben genannten Möglichkeiten nicht realisierbar sind, sollte geprüft werden, ob sich spezielle Maßnahmen, beispielsweise Fundamente, anpassen lassen. So könnten z. B. Punkt- statt Flächenfundamente zum Einsatz kommen. Ebenso sollte geprüft werden, ob sich der Austausch von nicht tragfähigem Material durch Auflastverdichtung vermeiden lässt. In jedem Fall muss beim Vorliegen potenziell sulfatsaurer Böden, sofern möglich, eine starke Grundwasserabsenkung vermieden werden, da das Material sonst auch im ungestörten Schichtverband oxidieren kann.

## 6.2 Vor-Ort-Management von potenziell sulfatsauren Sedimenten

Ist ein Eingriff, der potenziell sulfatsaure Sedimente betrifft, nicht vermeidbar, so sollte das Material möglichst wenig transportiert werden und möglichst umgehend wieder in den reduzierten Bereich des Untergrunds eingebaut werden. Der Wiedereinbau des Bodenaushubs muss dabei unterhalb des mittleren Grundwassertiefstandes erfolgen, um zu gewährleisten, dass im Bodenaushub reduzierende Bedingungen erhalten bleiben. Im Fall von Leitungsbaumaßnahmen (linearer Eingriff) sollte ein rascher schichtenkonformer Wiedereinbau erfolgen.

## 6.3 Umlagerung und Abtransport von potenziell sulfatsauren Böden (off-site)

Sollten weder die Vermeidung noch ein Vor-Ort-Management realisierbar sein, muss der Bodenaushub umgelagert werden.

Beim Umgang mit Bodenaushub aus potenziell sulfatsauren Sedimenten ist zu beachten, dass dieses Substrat in der Regel erhöhte Gehalte an

organischer Substanz (> 8 Gew.-%) aufweist und bei oxischen Ablagerungsbedingungen chemisch instabil ist (Pyritoxidation).

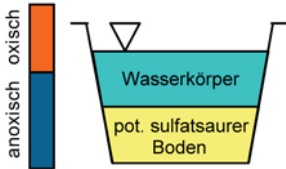
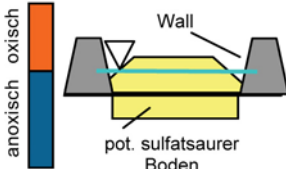
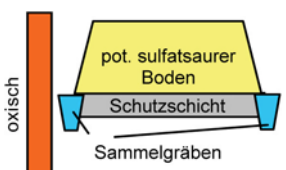
Eine Ablagerung von (potenziell) sulfatsauren Sedimenten sollte grundsätzlich nur im Bereich des Küstenholozäns erfolgen, weil

- das Küstenholozän aufgrund seiner Geogenese von Natur aus durch eine intensive Schwefeldynamik geprägt ist und
- aufgrund der in der Regel hohen Grundwasserstände ein reduktives Milieu mit dem Potenzial zur Sulfatreduktion vorhanden ist.

Die Ablagerung des potenziell sulfatsauren Bodenaushubs kann grundsätzlich nach den in Tabelle 2 aufgeführten Ablagerungsstrategien erfolgen:

1. vollständige Vermeidung der Sulfidoxidation (subaquatische Ablagerung),
2. Beschränkung der Sulfidoxidation auf den Oberboden und Förderung der Sulfatreduktion im Unterboden, Vermeidung der Versauerung des Oberbodens durch Kalkung (semiterrestrische Ablagerung),
3. vollständige Sulfidoxidation, Vermeidung der Versauerung durch Kalkung, kontrollierte Abfuhr des sulfathaltigen Sickerwassers (terrestrische Ablagerung).

Tab. 2: Ablagerungsstrategien von (potenziell) sulfatsaurem Bodenaushub.

Ablagerung	Ablagerungsmilieu	Ziel der Maßnahme	Prozesse
	subaquatisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermeidung der Sulfidoxidation durch Gewährleistung vollständiger und permanenter reduktiver Bedingungen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine Sulfidoxidation, deshalb kein Sulfataustrag,</li> <li>• keine Bodenversauerung,</li> <li>• keine erhöhten Schwermetallausträge,</li> <li>• eventuell Ammoniumaustrag.</li> </ul>
	semiterrestrisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beschränkung der Sulfidoxidation auf den Oberboden,</li> <li>• Förderung der Sulfatreduktion im Unterboden durch Gewährleistung permanenter reduktiver Bedingungen,</li> <li>• Vermeidung der Bodenversauerung durch Kalkung.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatverlagerung in den Unterboden,</li> <li>• Sulfatreduktion im Unterboden,</li> <li>• verminderte Schwermetallmobilität im reduzierten Unterboden,</li> <li>• Neutralisation der Säure durch Kalk,</li> <li>• Schwermetallfällung durch Kalk.</li> </ul>
	terrestrisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vollständige Sulfidoxidation,</li> <li>• Vermeidung von Stoffausträgen durch Dichtungsschicht,</li> <li>• kontrollierte Abfuhr des (sulfathaltigen) Sickerwassers,</li> <li>• Vermeidung der Bodenversauerung durch Kalkung.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe Sulfatausträge mit dem Sickerwasser,</li> <li>• Neutralisation der Säure durch Kalk,</li> <li>• verminderte Schwermetallmobilität durch Kalkung.</li> </ul>

### 6.3.1 Subaquatische Ablagerung

Denkbar wäre eine kontrollierte subaquatische Ablagerung des reduzierten Bodenaushubs, wie es z. T. bereits bei Baggergut aus Schifffahrtswegen durchgeführt wurde (HAKSTEGE 2007). Die rechtliche Würdigung ist nicht Gegenstand dieser Ausführungen. In erster Linie sollte hier die Verfüllung von existierenden Vertiefungen, die ihrerseits bereits ein reduzierendes Milieu aufweisen, angestrebt werden. Die Ablagerung könnte abgedeckt unterhalb der Wasseroberfläche oder abgedeckt unter der Grundwasseroberfläche erfolgen (s. Abb. 1).

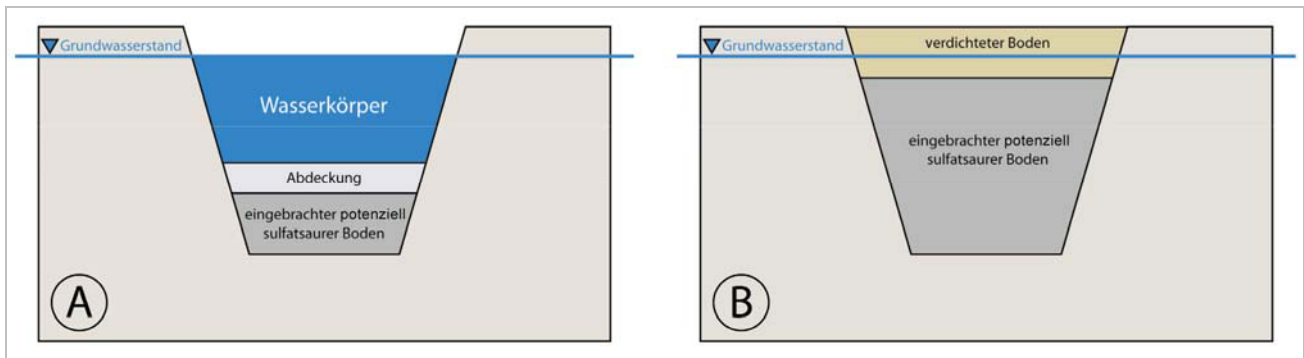


Abb. 1: Schematische Darstellung zur subaquatischen Ablagerung von potenziell sulfatsaurem Bodenaushub (aus: GRÖGER, HAMER & BLANKENBURG 2009, verändert nach DEAR et al. 2002).

### 6.3.2 Semiterrestrische Ablagerung

Eine Alternative ist die Anlage von Poldern zur Erzeugung künstlicher Feuchtgebiete. Diese könnten gleichzeitig als Ersatz- oder Ausgleichsflächen dienen, sofern das anstehende Habitat als Ersatz für die ursprünglich beeinträchtigte Fläche geeignet ist.

Als Ablagerungsfläche sollte ein grundwassernahe Standort (z. B. im Sietland) im Bereich des Küstenholozäns ausgewählt und entsprechend Abbildung 2 als (abflussloser) Polder hergerichtet werden. Die wichtigsten Anforderungen an den Standort sind in Abbildung 2 aufgelistet. Nach Einbau des potenziell sulfatsauren Bodenaushubs (s. Abb. 3) und Einstau des Niederschlagswassers wird sich im Polder ein höherer Stauwasserstand einstellen, der reduzierende Bedingungen im unteren Bereich der Ablagerung gewährleistet. Die

unter den oxischen Bedingungen im Oberboden durch Sulfidoxidation freigesetzte Säure sollte durch Kalkung der Oxidationszone des Bodenaushubs (s. Abb. 3) neutralisiert werden. Zur Neutralisation von sauren Sickerwässern und Fällung von eventuell mobilisierten Schwermetallen kann zusätzlich Kalk in die oberen 3–5 dm der Basis der Ablagerungsfläche eingearbeitet werden. Die insgesamt auszubringende Kalkmenge orientiert sich an der Bestimmung des Kalkbedarfs (vgl. Punkt 5).

Das mit dem Sickerwasser in den Unterboden eingetragene Sulfat wird im reduktiven Milieu zu Sulfid reduziert und zusammen mit Eisen in Form von Eisensulfid ( $\text{FeS}$ ) wieder festgelegt (s. Abb. 3). Die Schwermetallmobilität wird durch einen Anstieg des pH-Wertes und durch Sulfidbildung deutlich vermindert.

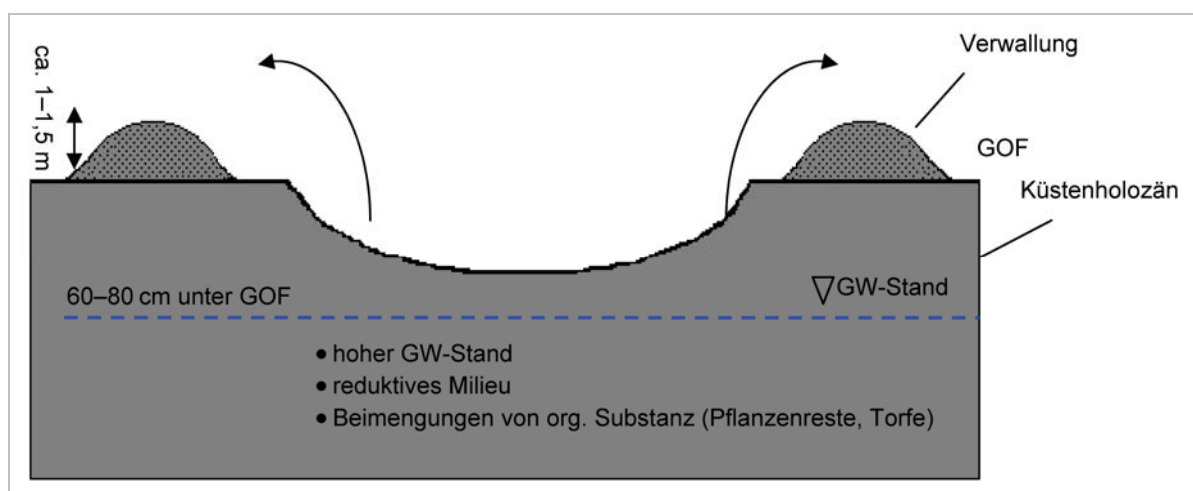


Abb. 2: Anlage eines abflusslosen Polders.

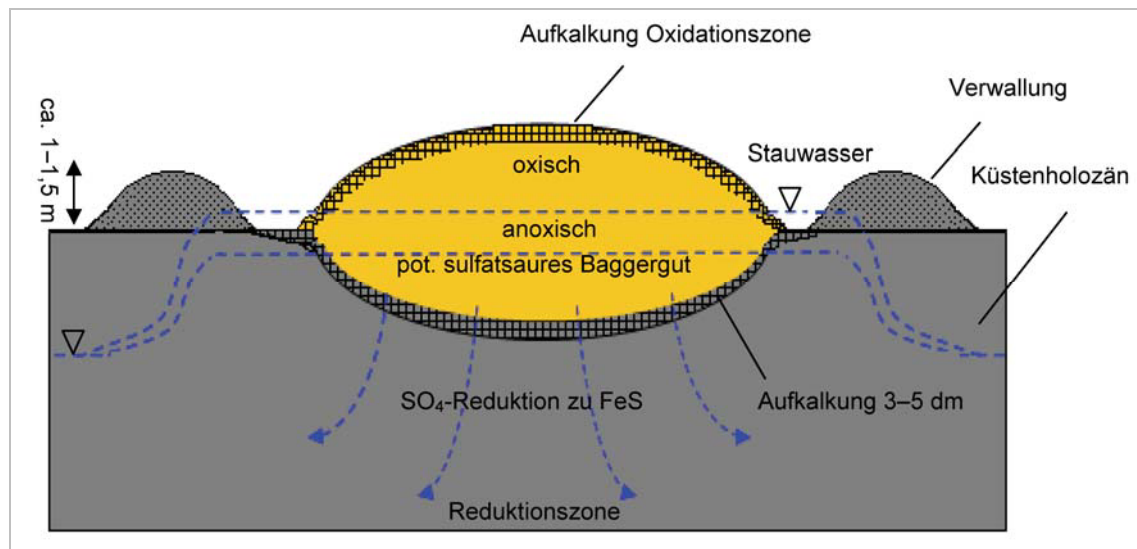


Abb. 3: Ablagerungsfläche mit zusätzlicher „Kalkfalle“ an der Basis.

### 6.3.3 Terrestrische Ablagerung

Eine weitere Möglichkeit ist die obertägige oxische Deponierung. Diese sollte nur mit einer Neutralisation der entstandenen Säure erfolgen, z. B. durch Kalkung (s. Abb. 4). Es wären jedoch weitergehende Sicherungsmaßnahmen erforderlich. Selbst wenn der Bodenaushub neutralisiert wird, treten weiterhin hohe Sulfatfrachten auf. Ebenso kann ein erhöhter Austrag an gelöstem Eisen auftreten, das in angrenzenden Gewässern zu einer beträchtlichen Versauerung führen kann. Erfolgt keine Neutralisation, ist zudem mit hohen Schwermetall- und Aluminiumfrachten zu rechnen.

Ist eine vollständige Durchmischung des sulfatsauren Bodenaushubs mit Kalk technisch nicht möglich, bietet sich eine partielle Kalkung entsprechend Abbildung 3 an. Die Kalkung des Oberbodens verhindert die Versauerung der Vegetationstragschicht; die Kalkeinbringung in die oberen 3–5 dm der Deponiebasis gewährleistet eine Neutralisation von sauren Sickerwässern und eine Ausfällung von gelösten Schwermetallen.

Sulfatsaure Sedimente stellen bei terrestrischer Ablagerung und oxidierenden Bedingungen eine zeitlich befristete Sulfatquelle dar. Nach vollständiger Oxidation der Sulfide, Neutralisation der Säure und Abfuhr (Auswaschung) der überschüssigen Sulfate könnte das Bodenmaterial verwertet werden.

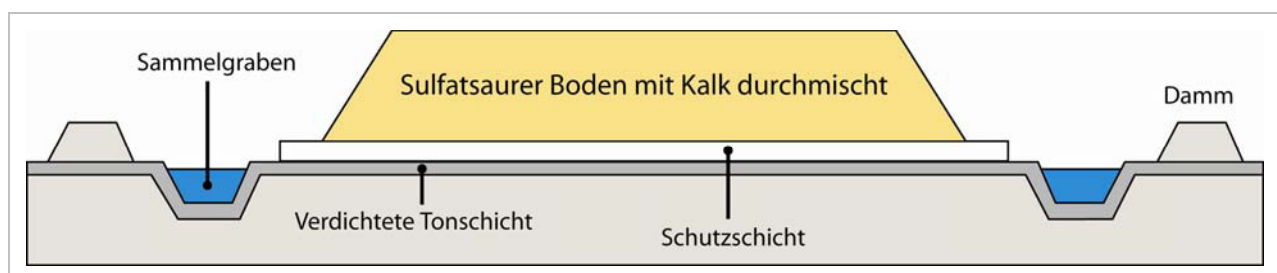


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer möglichen oxischen Deponierung eines mit Kalk behandelten sulfatsauren Bodenaushubs (aus: GRÖGER, HAMER & BLANKENBURG 2009, verändert nach DEAR et al. 2002).

## 7. Auswirkungen auf das Grundwasser

Im Falle einer Ablagerung sind die Auswirkungen auf das Grundwasser zu prognostizieren, so dass eine Entscheidung nur im Einzelfall getroffen werden kann. Ist das umgebende Milieu einer geplanten Ablagerung (s. Abb. 1 und 3) bereits stark reduzierend, z. B. wie im Bereich oder unterhalb von tonig-schluffigen Ablagerungen des Küstenholozäns, wird eine subaquatische bzw. semiterrestrische Ablagerung im Regelfall vorgenommen werden können.

Die in Punkt 6.3 angedeuteten Möglichkeiten zur Ablagerung von potenziell sulfatsaurem Bodenaushub sollten generell durch eine Beweissicherung begleitet werden, um nachzuweisen, dass von ihnen keine nachteiligen Veränderungen des Grundwassers ausgehen.

### 7.1 Umgang mit potenziell sulfatsauren Sedimenten in Wassergewinnungsgebieten

Nach den vorliegenden Auswertungskarten (s. Punkt 2) kommen potenziell sulfatsaure Böden auch im Bereich der für die Trinkwassergewinnung genutzten Grundwasserleiter vor. Gefährdungen des Grundwassers durch die Belüftung, Um- und Ablagerung sulfatsaurer Substrate sind im Sinne des vorsorgenden Grundwasserschutzes auszuschließen. Ablagerungen (s. Tab. 2) müssen zudem so geplant und betrieben werden, dass von ihnen keine nachteilige Veränderung des Grundwassers ausgeht.

Innerhalb der Wasserschutzgebiete sowie der Voranggebiete für die Trinkwassergewinnung ist es daher erforderlich, alle oben genannten Maßnahmen unter Beachtung der einschlägigen Schutzbestimmungen (Verordnung über Schutzbestimmungen in der Wasserschutzgebietsverordnung (SchuVo) bzw. in der Wasserschutzgebietsverordnung des jeweiligen Gebietes) und des besonderen Schutzbedürfnisses durchzuführen. Demnach ist es im Regelfall abzulehnen, potenziell sulfatsaures Bodenmaterial in entsprechenden Gebieten abzulagern.

Darüber hinaus ist zu empfehlen, dass generell keine Um- und Ablagerungen im Bereich von Grundwasserabsenkungen stattfinden. Hier kann in Abhängigkeit der veränderlichen Förderraten im Grundwasserleiter eine entnahmebedingte Belüftung ehemals reduzierter Bereiche auftreten. Mittlere Grundwassertiefstände (MNGW), unterhalb derer eine Einlagerung solchen Bodenaushubs

sauerstofffrei möglich wäre, können sich in solchen Bereichen nicht dauerhaft einstellen.

## Literatur

AD-HOC-AG BODEN (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung (KA 5). – 5. Auflage, 438 S., 41 Abb., 103 Tab., 31 Listen; Hannover.

DEAR, S. E., MOORE, N. G., DOBOS, S. K., WATLING, K. M. & AHERN, C. R. (2002): Queensland acid sulphate soil technical manual - Soil Management Guidelines. – 63 S., Department of Natural Resources and Mines; Indooroopilly, Queensland, Australia.

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1977a): DIN 19684-1, Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen, Teil 1: Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. – Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1977b): DIN 19684-3, Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen, Teil 3: Bestimmung des Glühverlustes und des Glührückstandes. – Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1977c): DIN 19684-9, Bodenuntersuchungsverfahren im landwirtschaftlichen Wasserbau; Chemische Laboruntersuchungen, Teil 9: Bestimmung des Gehaltes an pflanzenschädlichen Sulfiden und Polysulfiden im Boden. – Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1996): DIN ISO 10694, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse). – Norm, 1996-08; Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1997): DIN ISO 10693, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Carbonatgehaltes - Volumetrisches Verfahren. – Norm, 1997-05; Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1999): DIN 51724-2, Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes, Teil 2: Spezies. – 1999-06; Berlin (Beuth).

DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2001): DIN ISO 11272, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Trockenrohdichte. – Norm, 2001-01; Berlin (Beuth).



DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2005): DIN ISO 10390, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes. – Norm, 2005-12; Berlin (Beuth).

FEIGE, W. & LEISEN, E. (1973): Der Kalkbedarf schwefelhaltiger Böden. – Z. f. Kulturtechnik und Flurbereinigung **14**: 190–196; Berlin.

GRÖGER, J., FRANKE, J., HAMER, K. & SCHULZ, H. D. (2009): Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation. – Geostandards and Geoanalytical Research **33** (1): 17–27.

GRÖGER, J., HAMER, K. & BLANKENBURG, J. (2009): Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotenzials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen. – Bericht, Version 1.1., Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen und Geologischer Dienst für Bremen.

HAKSTEGE, A. L. (2007): Sub-aquatic confined disposal. – in: BORTONE, G. & PALUMBO, L. (Hrsg.) (2007): Sustainable Management of sediment resources. Volume 2: Sediment and dredged material treatment. – S. 113–118; Amsterdam (Elsevier).

KARTENSERVR LBEG: <http://nibis.lbeg.de/cardo-map3>.

SCHÄFER, W., GEHRT, E., MÜLLER, U., BLANKENBURG, J. & GRÖGER, J. (2010): Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten. – Geofakten **24**: 9 S., 4 Abb., 1 Tab.; Hannover (LBEG).

SCHÄFER, W., KUNTZE, H. & BARTELS, R. (1987): Bodenentwicklung aus Spülgut in Deponieflächen. – Geol. Jb. **F 22**, 79 S., 24 Abb., 41 Tab.; Hannover.

---

#### Impressum:

Die Geofakten werden vom Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) herausgegeben und erscheinen unregelmäßig bei Bedarf. Der Bezug beim LBEG ist kostenlos.

Die bisher erschienenen Geofakten können unter <http://www.lbeg.niedersachsen.de> abgerufen werden.

© LBEG Hannover 2010

Version: 25.11.2010

#### Autoren

- Dr. Walter Schäfer, Tel.: 0511/ 643-3264  
mail: [Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Walter.Schaefer@lbeg.niedersachsen.de)
- Dr. Erich Pluquet, Tel.: 0511/ 643-2588  
mail: [Erich.Pluket@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Erich.Pluket@lbeg.niedersachsen.de)
- Andree Weustink, Tel.: 0511/ 643-2493  
mail: [Andree.Weustink@lbeg.niedersachsen.de](mailto:Andree.Weustink@lbeg.niedersachsen.de)  
Landesamt für Bergbau,  
Energie und Geologie  
Stilleweg 2, 30655 Hannover  
Internet: <http://www.lbeg.niedersachsen.de>
- Dr. Joachim Blankenburg, Tel.: 0421/ 218 659-10  
mail: [jblankenburg@gdfb.de](mailto:jblankenburg@gdfb.de)  
Geologischer Dienst für Bremen,  
Marum-Gebäude  
Leobener Straße, 28359 Bremen  
Internet: <http://www.gdfb.de/>
- Jens Gröger  
mail: [jgroeger@uni-bremen.de](mailto:jgroeger@uni-bremen.de), Tel.: 0421/ 218-65119  
Universität Bremen  
Fachbereich Geowissenschaften  
Postfach 330440, 28334 Bremen  
Internet: <http://www.geo.uni-bremen.de>



# 10 | Summary and conclusions

---

The problems associated with the occurrence of acid sulfate soils in the North German lowlands were addressed in many ways. The gained results, insights and developed methods, found their way into several regulations and guidelines of the federal states of Bremen and Lower Saxony. Regarding the four previously defined objectives of this thesis the following summary and conclusions are drawn:

## **Objective 1: Method development**

*[Development of improved methods for accurate acid sulfate soil assessment]*

The reliable quantification of the acid producing potential of acid sulfate soils is crucial for assessment strategies. Therefore, a modified procedure for the determination of chromium-reducible sulfur (CRS) was developed and tested (see chapter 3). CRS comprises all reduced inorganic sulfur species that are relevant for acidification. Sulfates and organic sulfur compounds should not be recovered. In the presented modification of the CRS-method two problems were addressed occurring in previous CRS-procedures:

- (1) A limited recovery of elemental sulfur
- (2) Elevated backgrounds in the analysis of sulfates and organic sulfur compounds

In some waterways associated with acid sulfate soils, elemental sulfur was found to be the dominant RIS-Species (Burton et al., 2006b). Since this contributes to the APP, the reliable recovery and quantification is imperative. The reported recoveries of elemental sulfur in conventional CRS-procedures range from 10% (Kallmeyer et al., 2004) up to 92% (Canfield et al., 1986). After the addition of further solvents, recoveries of 75% can be reached (Kallmeyer et al., 2004). The method resulting from these studies is the first CRS-method ever reported, achieving a complete recovery of elemental sulfur irrespective of its form. In addition, a filtration step during the common processing steps significantly decreased the recoveries of sulfates and organic sulfur compounds and thus improved the selectivity of the method. These

achievements are also beneficial to other fields of research in systems where elemental sulfur is a relevant compound (e.g. in hydrothermal systems) or in fields where a reliable recovery of low amounts of CRS in the presence of sulfates or organic sulfur compounds is essential.

## **Objective 2: Communicating the problem**

*[Presentation and communication of the problem to authorities and the public]*

In recent years, the frequency of incidents by accidental aeration of pyrite bearing soft soils has increased in the North German lowlands. The reason is in many cases a lack of knowledge about the environmental threats of acid sulfate soils or their distribution. While the occurrence and threats of pyrite in pre-Holocene deposits are well established, the occurrence of high amounts of pyrite in Holocene deposits in Germany is not well investigated. This is also reflected in recent German regulations for integrity assessment of concrete structures, which do not properly account for these deposits (DIN 4030-1, 2008; DIN 4030-2, 2008).

To communicate this issue, an informative article was published in a German journal for concrete engineering (see chapter 4). In the first instance, the potential threats to concrete structures were discussed. Furthermore, it provides an overview on the occurrence of Holocene potential acid sulfate materials in Northern Germany, the severe risks originating in these materials, and their assessment.

The issue of acid sulfate soils in the North German lowlands was further communicated in a number of public presentations and consulting activities for local authorities.

## **Objective 3: Process studies**

*[Process studies in acid sulfate soils as analogue for ASS evolution in upland disposal]*

The export of acidity, (trace) metals and sulfate is a critical issue in acid sulfate soil management. Suitable disposal options need to account for these threats. Process studies help to understand the governing factors of mobilization/immobilization of metals and are therefore fundamental for the design of disposal options.

Several process studies were conducted of which one study from the Mekong River Delta is presented in this thesis (see chapter 5). The acid sulfate soils of the Mekong River Delta provide a favorable environment for process studies. They are often deeply oxidized and an intense redox cycling occurs due to seasonally fluctuating water tables. The focus of the study was the cycling of trace metals and REE in acid sulfate soils. Thermodynamic modeling was used to identify and validate pathways of trace metal sequestration and the processes governing the formation of distinct solid phase enrichments. In this way, the different controls governing the cycling trace metals and REE and their relevance, especially in reduced acidic systems, were elucidated.

**Objective 4: Guidelines for analysis and assessment**

*[Transfer of knowledge to a guideline for acid sulfate soil assessment]*

The gained insights and knowledge were combined in a practical guideline for the assessment of potential acid sulfate soils (Gröger et al., 2009). This guideline (see chapter 6 + 7) was developed by order of the Senator of Environment, Civil Engineering, Transportation and Europe (SUBVE) of the federal state of Bremen. It covers all aspects from pre-survey, sampling, analytical techniques, principles of assessment and suggestions for management and basic disposal options. The design of survey and sampling strategies and the employed suite of analytical methods was adapted to the special challenges in the North German lowlands, in particular the widespread occurrence of potential acid sulfate peat soils. The outcome of this project also found its way into further guidelines of the neighboring state of Lower Saxony (see chapter 8 + 9). In cooperation with the Geological Survey of Lower Saxony (LBEG) and the Geological Survey of Bremen (GDfB), two guidelines for the federal state of Lower Saxony were developed. The guideline “Geofakten 24” (Schäfer et al., 2010a) illustrates the fundamentals of acid sulfate soil occurrence and the associated threats. Most importantly, risk maps for acid sulfate soil threats in Lower Saxony recently developed by the LBEG are presented and described in detail. The guideline “Geofakten 25” (Schäfer et al., 2010b) provides an overview on assessment and disposal options. In this guideline, disposal options as for example presented in Gröger et al. (2009) were further refined and a new concept introduced. These guidelines are the current reference for acid sulfate soil assessment in the federal states of Lower Saxony and Bremen.



# 11 | Outlook

---

The disturbance of potential acid sulfate soils in the North German lowlands will remain a critical issue in the near future. In past times, it was often avoided to construct large facilities in the lowlands due to the low bearing capacities of the occurring soils. Nowadays, large-scale excavation of these soils and backfill with sand is technically and economically feasible. Thus, the management and disposal concepts illustrated in the presented guidelines (Gröger et al., 2009; Schäfer et al., 2010a; Schäfer et al., 2010b) need to be established in practice to avoid further adverse effects of acid sulfate soil disturbances. Therefore, it is also essential to raise awareness about the problem. In recent acid sulfate soil assessments, the developed methods have already been applied. It is expected that soon the first disposal sites will be constructed following the concepts presented in these and other guidelines. These first sites should be accompanied by studies to evaluate and refine concepts if required. However, since excavation and disposal of acid sulfate soils affect different protected commodities like water and soil, legal issues are currently being a matter of discussion and legal conflicts need to be solved.

Further research is required in the field of organic acid sulfate soils. Methods for the determination of retained acidity need to be evaluated for testing of partially or completely oxidized peats with a high content of organic sulfur, in order to avoid inaccuracy and errors in the assessment procedures. In addition, the reaction of organic soils to liming and the export of ammonium, nitrate and phosphate from disposal sites of organic acid sulfate soils need to be assessed to avoid adverse effects on groundwater bodies.

Currently, a unifying guideline for the state of Bremen is being prepared. This guideline shall comprise the essence of the guidelines “Geofakten 24 and 25” (Schäfer et al., 2010a; Schäfer et al., 2010b), the practical guideline for Bremen (Gröger et al., 2009) and a risk map for the state of Bremen.





# 12 | Acknowledgements

---

I would like to thank Horst D Schulz, for his support and for providing the opportunity to work in this exciting field of science, and furthermore, Kay Hamer and Joachim Blankenburg for their support over the last years. Without their help and the freedom they gave me, this work would not have been possible. I am grateful for the funding provided by the Senator of Environment, Construction, Traffic and Europe of the City of Bremen within the frame of the funding program “applied environmental research (Angewandte Umweltforschung - AUF)”. Furthermore, I am thankful to the members of the AG Geochemistry and Hydrogeology and the Geological Survey of Bremen (GDfB), for their assistance and support. Many thanks go especially to Silvana Pape, Susanne Siemer, Karsten Enneking and Jennifer Franke for their support with all the lab work. Thanks also to Victoria Marek and Christian Breuer for proof reading. I am grateful to Ulrike Proske and Till Hanebuth for making the expedition to Vietnam possible and for their help in the field. I would also like to thank Tobias Mörz for agreeing to be a reviewer for this thesis and my colleagues Walter Schäfer and Erich Pluquet at the LBEG for the good collaboration. Thanks also to Olaf Otten for providing the opportunity to sample spoil fields in Aurich.

Thanks a lot to all of my friends, who encouraged me and had a lot of patience with me. Many thanks go to Anna for her enduring support over the last years and the proof reading of endless versions of manuscripts and to my parents for all their support.

...and thanks to everyone I may have forgotten to mention...



# 13 | References

---

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C. and Nieto, J.-M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16): 4130-4139.
- Ahern, C.R., McElnea, A.E. and Sullivan, L.A., 2004. Acid Sulfate Soils - Laboratory Methods Guidelines, Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland.
- Ahmed, F.B. and Dent, D.L., 1997. Resurrection of Soil Surveys: A case study of the acid sulphate soils of The Gambia. II. Added value from spatial statistics. *Soil Use and Management*, 13(2): 57-59.
- Andriesse, W. and Sukardi, M., 1990. Inventarization, classification and evaluation of (potential) acid sulphate soils; objectives, outline and results of the research, Papers workshop on acid sulphate soils in the humid tropics, AARD & LAWOO, pp. 10-17.
- Andriesse, W. and van Mensvoort, M.E.F., 2006. Acid Sulfate Soils: Distribution and Extent. *Encyclopedia of Soil Science: Second Edition*: 14 - 19.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd. A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield, 649 pp.
- Åström, M., 1998a. Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. *The Science of The Total Environment*, 215(1-2): 19-30.
- Åström, M., 1998b. Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochemistry*, 13(5): 607-617.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175(3-4): 249-258.
- Åström, M. and Åström, J., 1997. Geochemistry of stream water in a catchment in Finland affected by sulphidic fine sediments. *Applied Geochemistry*, 12(5): 593-605.
- Åström, M. and Björklund, A., 1995. Impact of acid sulfate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 55(1-3): 163-170.
- Åström, M., Österholm, P., Bärlund, I. and Tattari, S., 2007. Hydrochemical Effects of Surface Liming, Controlled Drainage and Lime-Filter Drainage on Boreal Acid Sulfate Soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 179(1): 107-116.

- Baker, B.J. and Banfield, J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44(2): 139-152.
- Bakewell, R., 1815. An introduction to geology, London, 492 pp.
- Benzler, J.H., 1973. Probleme bei der Kartierung von "Maibolt" und "Pulvererde" - besonderen Formender sulfatsauren Böden - in den Marschgebieten Niedersachsen (BRD). In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-II, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 211-214.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 605-615.
- Bertels, C., 1842. Ueber zwei merkwürdige Brucherdearten in Hinterpommern. *Allgemeine landwirtschaftliche Monatsschrift*, Bd. 7: 345-351.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2743-2758.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2111-2121.
- Blodau, C., 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of The Total Environment*, 369(1-3): 307-332.
- Bloomfield, C., 1973. Acidification and ochre formation in pyritic soils. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-II, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 131-139.
- Boman, A., Åström, M. and Fröjdö, S., 2008. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide--The role of artificial drainage. *Chemical Geology*, 255(1-2): 68-77.
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K. and Aström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4): 1268-1281.
- Bömer, A., 1904. Über einen interessanten Fall von Brunnen-Verunreinigungen. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung*, V8(1): 87-91.
- Bömer, A., 1905. Beiträge zur chemischen Wasseruntersuchung. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung*, 10(1): 129-143.
- Bos, M.G., 1990. Research on acid sulphate soils in the humid tropics, *Papers workshop on acid sulphate soils in the humid tropics*, AARD & LAWOO, pp. 1-9.
- Breitenbücher, R., Heinz, D., Lipus, K., Paschke, J., Thielen, G., Urbonas, L. and Wisotzky, F., 2006. Sachstandbericht Sulfatangriff auf Beton, *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*.
- Brinkman, R., Nguyen Bao, V., Tran Kim, T., Do Phuoc, H. and van Mensvoort, M.E.F., 1993. Sulfidic materials in the western Mekong delta, Vietnam. *CATENA*, 20(3): 317-331.

- Brinkman, R. and Pons, L.J., 1968. A pedo-geomorphological classification and map of the holocene sediments in the coastal plain of the three Guianas., Soil Survey Project - Soil Survey Papers no 4. Soil Survey Institute, Wageningen, the Netherlands, 41 pp.
- Brown, J.B., 1971. Jarosite-geoethite stabilities at 25 °C, 1 ATM. *Mineralium Deposita*, V6(3): 245-252.
- Buffle, J., De Vitre, R.R., Perret, D. and Leppard, G.G., 1988. Combining field measurements for speciation in non perturbable water samples. In: J.R. Kramer and H.E. Allen (Editors), *Metal Speciation: Theory, Analysis, and Application*. Lewis Publishers Inc., pp. 99-124.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Watling, K.M., Hocking, R.K., Sullivan, L.A. and Parker, G.K., 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 43(24): 9202-9207.
- Burton, E.D., Bush, R.T. and Sullivan, L.A., 2006a. Acid-Volatile Sulfide Oxidation in Coastal Flood Plain Drains: Iron-Sulfur Cycling and Effects on Water Quality. *Environmental Science and Technology*, 40: 1217-1222.
- Burton, E.D., Bush, R.T. and Sullivan, L.A., 2006b. Elemental sulfur in drain sediments associated with acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 21(7): 1240-1247.
- Burton, E.D., Bush, R.T. and Sullivan, L.A., 2006c. Sedimentary iron geochemistry in acidic waterways associated with coastal lowland acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(22): 5455-5468.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Johnston, S.G. and Hocking, R.K., 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. *Chemical Geology*, 253(1-2): 64-73.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A. and Mitchell, D.R.G., 2007. Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(18): 4456-4473.
- Bush, R.T., Fyfe, D. and Sullivan, L.A., 2004a. Occurrence and abundance of monosulfidic black ooze in coastal acid sulfate soil landscapes. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 609-616.
- Bush, R.T., McGrath, R. and Sullivan, L.A., 2004b. Occurrence of marcasite in an organic-rich Holocene estuarine mud. *Australian Journal of Soil Research*, 42(6): 617-621.
- Bush, R.T., Sullivan, L.A., Fyfe, D. and Johnston, S., 2004c. Redistribution of monosulfidic black oozes by floodwaters in a coastal acid sulfate soil floodplain. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 603-607.
- Butler, I.B., Böttcher, M.E., Rickard, D. and Oldroyd, A., 2004. Sulfur isotope partitioning during pyrite formation: Implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite sulfur isotope compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 228: 495-509.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54: 149-155.
- Chenery, E.M., 1954. Acid sulphate soils in Central Africa. , *Transactions Fifth Intern.Congr.of Soil Science*. Vol.1V. Léopoldville.

- Claeßen, C., 1895. Über ein Vorkommen von schädlichen Schwefelverbindungen im Moor des Rittergutes Chinow bei Groß-Bochpol in Pommern. *Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im deutschen Reiche*, 24: 444-446.
- Cook, F.J., Hicks, W., Gardner, E.A., Carlin, G.D. and Froggatt, D.W., 2000. Export of Acidity in Drainage Water from Acid Sulphate Soils. *Marine Pollution Bulletin*, 41(7-12): 319-326.
- Dear, S.E., Moore, N.G., Dobos, S.K., Watling, K.M. and Ahern, C.R., 2002. Queensland acid sulfate soil technical manual - Soil Management Guidelines, Department of Natural Resources and Mines, Indooroopilly, Queensland, Australia.
- Dellwig, O., Watermann, F., Brumsack, H.-J., Gerdes, G. and Krumbein, W.E., 2001. Sulphur and iron geochemistry of Holocene coastal peats (NW Germany): a tool for palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 167(3-4): 359-379.
- Dellwig, O., Watermann, F., Brumsack, H.J. and Gerdes, G., 1999. High-resolution Reconstruction of a Holocene Coastal Sequence (NW Germany) Using Inorganic Geochemical Data and Diatom Inventories. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(6): 617-633.
- Dent, D.L., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development, Int. Inst. Land Reclamation and Development, Wageningen, Niederlande.
- Dent, D.L. and Ahmed, F.B., 1995. Resurrection of Soil Surveys: a case study of the acid sulphate soils of The Gambia. *Soil Use and Management*, 11(2): 69-76.
- Dent, D.L. and Pons, L.J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma*, 67(3-4): 263-276.
- Dent, D.L. and Raiswell, R.W., 1982. Quantitative models to predict the rate and severity of acid sulphate development: a case study in The Gambia, *Proceedings of the Bangkok symposium on acid sulphate soils*, pp. 73-95.
- DIN 4030-1, 2008. Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase - Teil 1: Grundlagen und Grenzwert, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN 4030-2, 2008. Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase - Teil 2: Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN 19684-9, 1977. Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau; Chemische Laboruntersuchungen, Bestimmung des Gehaltes an pflanzenschädlichen Sulfiden und Polysulfiden im Boden, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- Dutrizac, J.E., 2004. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy*, 73(1-2): 11-30.
- Dutrizac, J.E. and Dinardo, O., 1983. The co-precipitation of copper and zinc with lead jarosite. *Hydrometallurgy*, 11(1): 61-78.
- Dutrizac, J.E. and Jambor, J.L., 2000. Jarosites and their application in hydrometallurgy. In: C.N. Alpers, J.L. Jambor and D.K. Nordstrom (Editors),

- Sulfate Minerals — Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 405-452.
- Edelman, C.H. and Staveren, J.M.v., 1958. Marsh soils in the United States and in The Netherlands. *J. Soil Water Conserv.*, 13: 5-17.
- Fanning, D.S., Coppock, C., Orndorff, Z.W., Daniels, W.L. and Rabenhorst, M.C., 2004. Upland active acid sulfate soils from construction of new Stafford County, Virginia, USA, Airport. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 527-536.
- Feige, W. and Leisen, E., 1973. Der Kalkbedarf schwefelhaltiger Böden. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Flurbereinigung*, 14: 190-196.
- Fleischer, M., 1886. Die natürlichen Feinde der Rimpau'schen Moordammkultur. *Mittheilungen über die Arbeiten der Moor-Versuchsstation in Bremen*, 2: 47-115.
- Giani, L. and Strangmann, A., 1995. Identifikation, Eigenschaften und Verbreitung von "Potentiell Sulfatsauren Böden" der südlichen Nordseeküste. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 76: 1041-1044.
- Goldhaber, M.B., 1983. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30 degrees C. *Am J Sci*, 283(3): 193-217.
- Gröger, J., Hamer, K. and Blankenburg, J., 2009. Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen, University of Bremen, Bremen.
- Gröger, J., Hamer, K. and Schulz, H.D., 2008. Das Angriffspotential sulfatsaurer Böden in Norddeutschland. *Beton- und Stahlbetonbau*, 103(8): 563-569.
- Gröger, J., Proske, U., Hanebuth, T.J.J. and Hamer, K., submitted. Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the Plain of Reeds, Vietnam.
- Grünhut, L., 1913. Nachweis von Schwefelkies im Boden. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 52(2): 125-126.
- Hart, M.G.R., 1959. Sulphur oxidation in tidal mangrove soils of Sierra Leone. *Plant and Soil*, 11(3): 215-236.
- Heidel, C. and Tichomirowa, M., in press. The role of dissolved molecular oxygen in abiotic pyrite oxidation under acid pH conditions - Experiments with <sup>18</sup>O-enriched molecular oxygen. *Applied Geochemistry*, In Press, Accepted Manuscript.
- Hicks, W.S., Bowman, G.M. and Fitzpatrick, R.W., 1999. East Trinity Acid Sulfate Soils Part 1: Environmental Hazards, CSIRO Land and Water
- Howarth, R., 1984. The ecological significance of sulfur in the energy dynamics of salt marsh and coastal marine sediments. *Biogeochemistry*, 1(1): 5-27.
- Husson, O., 1998. Spatio-temporal variability of acid sulphate soils in the plain of reeds, Vietnam : impact of soil properties, water management and crop husbandry on the growth and yield of rice in relation to microtopography. Dissertation Thesis, Wageningen University, Wageningen, 198 pp.
- Johnston, S.G., Keene, A.F., Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Smith, C.D., Powell, B. and Hocking, R.K., 2010. Arsenic Mobilization in a Seawater Inundated Acid Sulfate Soil. *Environmental Science & Technology*, 44(6): 1968-1973.

- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed: the role of sulfate reduction. *Nature*, 296: 643-645.
- Kallmeyer, J., Ferdelman, T.G., Weber, A., Fossing, H. and Jørgensen, B.B., 2004. A cold chromium distillation procedure for radiolabeled sulfide applied to sulfate reduction measurements. *Limnology and Oceanography Methods*, 2: 171-180.
- Kawalec, A., 1973. World distribution of acid sulphate soils - References and map. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-I, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 293-295.
- Kolitsch, U. and Pring, A., 2001. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 96(2): 67-78.
- Kölling, M., 1990. Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser - Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer, Dissertation. Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Nr.8, Bremen, 135 pp.
- Konsten, C.J.M. and Sarwani, M., 1990. Actual and potential acidity and related chemical characteristics of acid sulphate soils in Pulau Petak, Kalimantan. In: A. LAWOO (Editor), pp. 30-50.
- Lührig, H., 1907a. Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung*, V14(1): 40-65.
- Lührig, H., 1907b. Über die Ursachen der Grundwasserverschlechterung in Breslau. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung*, V13(8): 441-483.
- Luther, G.W.I., 1987. Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 3193-3199.
- Luther, G.W.I., 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10): 2839-2849.
- Madsen, H.B. and Jensen, N.H., 1988. Potentially acid sulfate soils in relation to landforms and geology. *Catena*, 15(2): 137-145.
- Madsen, H.B., Jensen, N.H., Jakobsen, B.H. and Platou, S.W., 1985. A method for identification and mapping potentially acid sulfate soils in Jutland, Denmark. *Catena*, 12: 363-371.
- Majzlan, J., Navrotsky, A. and Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), schwertmannite ( $\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and [epsilon]- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5): 1049-1059.
- Marius, C., 1982. Acid sulphate soils of the mangrove area of Senegal and Gambia, *Proceedings of the Bangkok symposium on acid sulphate soils*, pp. 73-95.
- Minh, L.Q., Tuong, T.P., van Mensvoort, M.E.F. and Bouma, J., 1997. Contamination of surface water as affected by land use in acid sulfate soils in the Mekong River Delta, Vietnam. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 61(1): 19-27.



- Moormann, F.R., 1963. Acid sulfate soils (cat clays) of the tropics. *Soil Science*, 95: 271-275.
- Moses, C.O. and Herman, J.S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2): 471-482.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. and Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1561-1571.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: J.A. Kittrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), *Acid Sulfate Weathering*, pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W., 2000. Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34: 254-258.
- Oborn, I., 1989. Properties and classification of some acid sulfate soils in Sweden. *Geoderma*, 45(3-4): 197-219.
- Orndorff, Z.W. and Lee Daniels, W., 2004. Evaluation of acid-producing sulfidic materials in Virginia highway corridors. *Environmental Geology*, 46(2): 209-216.
- Österholm, P. and Åström, M., 2004. Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from Boreal acid sulfate soils, western Finland. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 547-551.
- Poelman, J.N.B., 1973. Soil material rich in pyrite in non-coastal areas. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-II, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 197-204.
- Pons, L.J., 1973. Outline of genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulphate soils. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-I, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 3-27.
- Pons, L.J. and Van Breemen, N., 1982. Factors influencing the formation of potential acidity in tidal swamps, *Proceedings of the Bangkok symposium on acid sulphate soils*, pp. 37-51.
- Pons, L.J., van Breemen, N. and Driesssen, P.M., 1982. Physiography of coastal sediments and development of potential soil acidity. In: J.A. Kittrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), *Acid Sulfate Weathering - SSSA Special Publication No.10*, pp. 1-18.
- Postma, D., 1983. Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *Journal of Soil Science*, 34: 163-182.
- Powell, B. and Martens, M., 2005. A review of acid sulfate soil impacts, actions and policies that impact on water quality in Great Barrier Reef catchments, including a case study on remediation at East Trinity. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1-4): 149-164.
- Pronk, J.T., Meulenber, R., Hazeu, W., Bos, P. and Kuenen, J.G., 1990. Oxidation of reduced inorganic sulfur compounds by acidophilic thiobacilli. *FEMS Microbiology Reviews*, 75: 293-306.

- Rickard, D. and Luther, G.W., 2007. Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews*, 107(2): 514-562.
- Rickard, D. and Luther, I.G.W., 1997. Kinetics and mechanisms of pyrite formation by the  $H_2S$ -oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 61: 115-134.
- Rickard, D. and Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, 97(3-4): 141-197.
- Ritsema, C.J., van Mensvoort, M.E.F., Dent, D.L., Tan, Y., van den Bosch, H. and van Wijk, A.L.M., 2000. Acid sulfate soils. In: M.E. Sumner (Editor), *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 121-154.
- Rost, C.O., 1922. Occurrence of Sulfides in Minnesota Peat Soils. *Soil Science*, 14(2): 167.
- Rudd, J.W., Kelly, C.A. and Furutani, A., 1986. The role of sulphate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulphur in lake sediments. *Limnology and Oceanography*, 31: 1281-1291.
- Schäfer, W., Gehrt, E., Müller, U., Blankenburg, J. and Gröger, J., 2010a. Geofakten 24 -Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten, Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG), Hannover.
- Schäfer, W., Kuntze, H. and Bartels, R., 1987. Bodenentwicklung aus Spülgut in Deponieflächen. *Geologisches Jahrbuch*, F 22: 3-79.
- Schäfer, W., Pluquet, E., Weustink, A., Blankenburg, J. and Gröger, J., 2010b. Geofakten 25 -Handlungsempfehlungen zur Bewertung und zum Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten, Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG), Hannover.
- Schoonen, M.A.A., 2004. Mechanisms of sedimentary pyrite formation. *Geological Society of America Special Papers*, 379: 117-134.
- Schöpke, R., 1999. Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern, Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, pp. 185.
- Schroedter, E., 1930. Das Vorkommen freier Schwefelsäure in einem Grundwasserboden. *Chemie der Erde*, 4: 70-75.
- Schroth, A.W. and Parnell, J.R.A., 2005. Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine, MT. *Applied Geochemistry*, 20(5): 907-917.
- Segeberg, H., 1936. Das Vorkommen pflanzenschädlicher Stoffe, insbesondere Schwefeleisenverbindungen in den Moorböden und ihre Beseitigung. *Mitteilungen für Moorbirtschaft - Beilage zur deutschen Landeskultur-Zeitung*, 2.Jg(Nr. 5): 5-6.
- Segeberg, H., 1937. Die Azidität der Moorböden insbesondere die durch Ferrodissulfid hervorgerufene, und ihre analytische Bestimmung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, 4: 50-64.
- Singer, P.C. and Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167: 1121-1123.

- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Wright, K. and Hudson-Edwards, K.A., 2006a. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229(4): 344-361.
- Smith, A.M.L., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E. and Wright, K., 2006b. Dissolution of jarosite  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 608-621.
- Smith, J., 2004. Chemical changes during oxidation of iron monosulfide-rich sediments. *Australian Journal of Soil Research*, 42(5-6): 659-666.
- Smith, J. and Melville, M.D., 2004. Iron monosulfide formation and oxidation in drain-bottom sediments of an acid sulfate soil environment. *Applied Geochemistry*, 19(11): 1837-1853.
- Sohlenius, G. and Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma*, 122: 167-175.
- Sprengel, C., 1840. Ueber den Moder und die Art seiner Wirkung als Düngungs- und Bodenverbesserungsmittel. *Allgemeine landwirthschaftliche Monatsschrift*, Bd. 1: 191-213.
- Stumm, E. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*, 3rd. Wiley and Sons, New York, 1022 pp.
- Sullivan, L.A. and Bush, R.T., 2004. Iron precipitate accumulations associated with waterways in drained coastal acid sulfate landscapes of eastern Australia. *Marine and Freshwater Research*, 55(7): 727-736.
- Sundström, R. and Åström, M., 2006. Characterization of the metal leakage from Finnish agricultural acid sulphate soils in the light of the European Water Framework Directive. *Boreal Environment Research*, 11(4): 275-281.
- Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R., 1973. Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. *Econ.Geol.*, 68: 618-634.
- Tacke, B., 1898. Besichtigung des Kehdinger Moores. *Protokolle der Zentral-Moor-Kommission*, 40.Sitzung: 2-52.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. and Nordstrom, D.K., 1984a. Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature*, 308: 538-541.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. and Nordstrom, D.K., 1984b. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2669-2678.
- Theberge, S. and Luther, G.W., 1997. Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulfide solutions. *Aquatic Geochemistry*, 3: 191-211.
- Thomas, P. and Varley, J.A., 1982. Soil Survey of tidal sulphidic soils in the tropics: a case study, *Proceedings of the Bangkok symposium on acid sulphate soils*, pp. 52-72.
- Tin, N.T. and Wilander, A., 1995. Chemical conditions in acidic water in the Plain of Reeds, Viet Nam. *Water Research*, 29(5): 1401-1408.
- Ulrich, B., 1991. An Ecosystem Approach to Soil Acidification. In: B. Ulrich and M.E. Sumner (Editors), *Soil Acidity*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 28-79.

- Urban, N.R., Eisenreich, S.J. and Grigal, D.F., 1989. Sulphur cycling in a forested Sphagnum bog in northern Minnesota. *Biogeochemistry*, 7: 81-109.
- van Beers, W.F.J., 1962. Acid Sulphate Soils ILRI publications. ILRI Bulletin 3. International institute for land reclamation and improvement, Wageningen, Netherlands.
- van Breemen, N., 1973. Soil forming processes in acid sulphate soils. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-I, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 66-130.
- van Breemen, N., 1982. Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. In: J.A. Kittrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), *Acid Sulfate Weathering*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 95-108.
- van Breemen, N., 1993. Environmental aspects of acid sulphate soils. In: D. Dent and M.E.F. van Mensvoort (Editors), *Selected papers of the Ho Chi Minh City Symposium on acid sulphate soils*, pp. 283-308.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J. and Webster, K.S., 1998. Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron(III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environmental Science & Technology*, 32(10): 1361-1368.
- Welch, S.A., Christy, A.G., Isaacson, L. and Kirste, D., 2009. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 44-64.
- Welch, S.A., Christy, A.G., Kirste, D., Beavis, S.G. and Beavis, F., 2007. Jarosite dissolution I -- Trace cation flux in acid sulfate soils. *Chemical Geology*, 245(3-4): 183-197.
- Westerveld, C.J.W. and van Holst, A.F., 1973. Detailed soil survey and its application in areas with actual and potential acid sulphate soils in The Netherlands. In: H. Dost (Editor), *Proceedings of the Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Publication 18-II, International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, pp. 243-263.
- Wilson, S.P. and Hyne, R.V., 1997. Toxicity of Acid-Sulfate Soil Leachate and Aluminum to Embryos of the Sydney Rock Oyster. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37(1): 30-36.
- Wolthers, M., 2003. Geochemistry and environmental mineralogy of the iron-sulphur-arsenic system. PhD-thesis Thesis, Universiteit Utrecht, UTRECHT, 185 pp.

# 14 | Appendix

---

The appendix contains two abstracts of published manuscripts. These manuscripts were published during this project from further research activities loosely associated with the present thesis.

## **Further appendices**

- Contributions to the presented manuscripts
- Erklärung zur Zulassung zur Promotion

## Identification of polar lipid precursors of the ubiquitous branched GDGT orphan lipids in a peat bog in Northern Germany

Liu, X.-L.<sup>a</sup>, Leider, A.<sup>a</sup>, Gillespie, A.<sup>a,b</sup>, Gröger, J.<sup>c</sup>, Versteegh, G.J.M.<sup>a</sup>

and Hinrichs, K.-U.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Organic Geochemistry Group, MARUM Center for Marine Environmental Sciences & Dept. of Geosciences, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

<sup>b</sup> Division of Geological and Planetary Sciences, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA

<sup>c</sup> Geochemistry and Hydrogeology Group, Dept. of Geosciences, University of Bremen, 28334 Bremen, Germany

Organic Geochemistry 41, 653-660, 2010

DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.04.004

Two types of intact branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) were detected in peat bog samples from Bullenmoor, Northern Germany. Glucuronosyl and glucosyl branched GDGTs comprise on average ca. 4% of the microbial intact polar lipids in the anoxic, acidic peat layer ca. 20 cm below the surface of the bog, suggesting an important ecological role for the source microorganisms. No corresponding phospholipids were detected. Notably, glycosidic branched GDGTs are 5–10 times less abundant than their intact isoprenoid counterparts derived from Archaea, while branched GDGT core lipids exceed their isoprenoid analogues by about an order of magnitude. These contrasting relationships may reflect lower standing stocks of the biomass of producers of branched GDGTs, combined with higher population growth rates relative to soil Archaea. Search strategies for the microbial producers of these conspicuous orphan lipids should benefit from the discovery of their intact polar precursors.

## Late Holocene sedimentary and environmental development of the northern Mekong River Delta, Vietnam

Ulrike Proske<sup>a</sup>, Till J.J. Hanebuth<sup>a</sup>, Jens Gröger<sup>a</sup> and Bùi Phát Diệm<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Geosciences, University of Bremen, Klagenfurter Strasse 2, 28359 Bremen, Germany

<sup>b</sup>Provincial Museum Long An, QL 1A, Tan An, Vietnam

Quaternary International (in press)

DOI: 10.1016/j.quaint.2009.11.032

A sedimentological and palynological study of three sediment cores from the northern Mekong River Delta shows the regional sedimentary and environmental development since the mid-Holocene sea level highstand. A sub- to intertidal flat deposit of mid-Holocene age is recorded in the northernmost core. Shoreline deposits in all three cores show descending ages from N to S documenting 1) the early stages of the late Holocene regression and 2) the subsequent delta progradation. The delta plain successions vary from floodplain deposits with swamp-like elements to natural levee sediments. The uppermost sediments in all cores show human disturbance to varying degrees. The most intense alteration is recorded in the northernmost core where the palynological signal together with a charcoal peak indicates the profound change of the environment during the modern land reclamation.

The sediments from at least one of the three presented cores do not show a “true” delta facies succession, but rather estuary-like features, as also observed in records from southern Cambodia. This absence is probably due to lack of accommodation space during the initial phase of rapid delta progradation which impeded the development of “true” delta successions as shown in cores from the southern Mekong River Delta.

## **Contributions to the presented manuscripts**

[Chapter 3]

### **Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation**

Authors: Jens Gröger, Jennifer Franke, Kay Hamer and Horst D. Schulz

Published in: Geostandards and Geoanalytical Research, Vol. 33 (1), p. 17 – 27 (2009) DOI: 10.1111/j.1751-908X.2009.00922.x

The described method was developed by Jens Gröger. Jens Gröger and Jennifer Franke performed the CRS-distillations. General lab support was provided by Silvana Pape, Susanne Siemer and Karsten Enneking. The data processing and analysis, and the graphical presentation were done by Jens Gröger. The manuscript was written by Jens Gröger, with support and input from Jennifer Franke, Kay Hamer and Horst D. Schulz. Martin Kölling, Florian Wittstock, Romy Matthies and an anonymous reviewer, provided further editorial input.

[Chapter 4]

### **Das Angriffspotential sulfatsaurer Böden in Norddeutschland – Der kombinierte Säure- und Sulfatangriff auf Beton**

Authors: Jens Gröger, Kay Hamer and Horst D. Schulz

Published in: Beton und Stahlbetonbau 103 (2008), Heft 8, DOI: 10.1002/best.200800628

The manuscript was written by Jens Gröger, with support and input from Kay Hamer and Horst D. Schulz. An anonymous reviewer, provided further editorial input. Jens Gröger performed the incubation tests. General lab support was provided by Silvana Pape, Susanne Siemer and Karsten Enneking. The data processing and analysis, and the graphical presentation were done by Jens Gröger.

[Chapter 5]

### **Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the Plain of Reeds, Vietnam**

Authors: Jens Gröger, Ulrike Proske, Till J.J. Hanebuth and Kay Hamer

submitted to Chemical Geology

Sampling, core description and further field work were performed by Ulrike Proske, Till J.J. Hanebuth and Jens Gröger. Jens Gröger and Jennifer Franke did the sample pre-treatment. Jens Gröger performed all chemical analyses. Silvana Pape, Susanne Siemer



and Karsten Enneking provided general lab support. The data processing and analysis, and the graphical presentation were done by Jens Gröger. Jens Gröger wrote the manuscript, with support and input from Ulrike Proske, Till J.J. Hanebuth and Kay Hamer.

[Chapter 6]

**A guideline for the assessment of potential acid sulfate soils (PASS) affected by construction works in Northern Germany** (English summary of chapter 7).

[Chapter 7]

**Handlungsempfehlung zur Bewertung des Versauerungspotentials von Aushubmaterial durch reduzierte anorganische Schwefelverbindungen**

Authors: Jens Gröger, Joachim Blankenburg and Kay Hamer

Guideline for the Senator of Environment, Civil Engineering, Transportation and Europe (SUBVE), Federal state of Bremen (2009)

The guideline and its summary were written by Jens Gröger with support and input from Joachim Blankenburg and Kay Hamer. The data processing and analysis, and the graphical presentation were done by Jens Gröger.

[Chapter 8]

**Geofakten 24 - Sulfatsaure Böden in niedersächsischen Küstengebieten**

Authors: Walter Schäfer, Ernst Gehrt, Udo Müller, Joachim Blankenburg and Jens Gröger

Guideline by the Geological Survey of Lower Saxony (Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, LBEG) (2010)

The guideline was written by Walter Schäfer with input from Ernst Gehrt, Udo Müller, Joachim Blankenburg and Jens Gröger. Jens Gröger provided input and wrote parts of the passages on pyrite formation and oxidation, and recognition of acid sulfate soils (sections 1 to 4).

[Chapter 9]

**Geofakten 25 – Handlungsempfehlungen zur Bewertung und zum Umgang mit Bodenaushub aus (potenziell) sulfatsauren Sedimenten**

Authors: Walter Schäfer, Erich Pluquet, Andree Weustink, Joachim Blankenburg and Jens Gröger

Guideline by the Geological Survey of Lower Saxony (Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, LBEG) (Draft, November 2010)

The guideline was written by Walter Schäfer with input from Erich Pluquet, Andree Weustink, Joachim Blankenburg and Jens Gröger. Various parts of this guideline were compiled from Gröger et al. (2009). Besides this incorporation of passages, Jens Gröger provided further input and wrote parts of other passages and designed Fig 1 and 4, which were also taken from Gröger et al (2009)

Erklärung gemäß § 6 Abs. 5 der Promotionsordnung der  
Universität Bremen für die mathematischen, natur- und  
ingenieurwissenschaftlichen Fachbereiche

### E r k l ä r u n g

---

Hiermit versichere ich, dass ich

1. die Arbeit ohne unerlaubte fremde Hilfe  
angefertigt habe,
2. keine anderen als die von mir angegebenen  
Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und
3. die den benutzten Werken wörtlich oder  
inhaltlich entnommenen Stellen als solche  
kenntlich gemacht habe.

Bremen, den 29.11.2010

Jens Gröger